

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-329493

(43)Date of publication of application : 30.11.1999

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 2/12

H01M 2/34

(21)Application number : 10-130835

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 13.05.1998

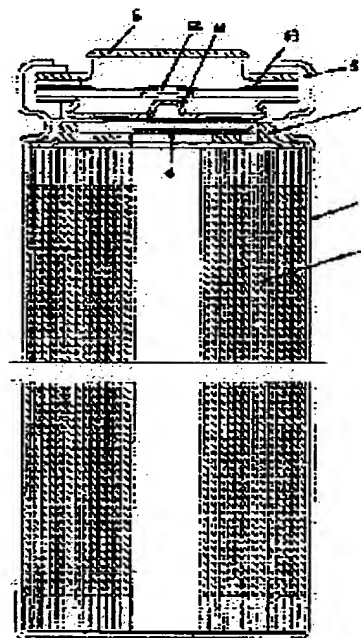
(72)Inventor : TSUKAHARA JIRO
ISHIZUKA HIROSHI

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous electrolyte secondary battery having a high capacity and having satisfactory charge/discharge cycle characteristics.

SOLUTION: In a nonaqueous electrolyte secondary battery comprising a positive electrode 4, 6, a negative electrode 1, and a nonaqueous electrolyte including a lithium salt, a carbonic ester derivative of the following general formula (1) is contained in the battery. The general formula (1) is $R_{11}O-L_{11}OCOOR_{12}$. In the general formula (1), R_{11} and R_{12} each stand for an alkyl group. L_{11} stands for an alkylene group.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

17.11.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The nonaqueous electrolyte rechargeable battery characterized by making the carbonate derivative expressed with the following general formula (1) in a cell contain in a positive electrode, a negative electrode, and the nonaqueous electrolyte rechargeable battery that consists of nonaqueous electrolyte containing lithium salt.

General formula (1) In $R11OL11OCOOR12$ general formula (1), R11 and R12 express an alkyl group, and L11 expresses an alkylene group.

[Claim 2] The nonaqueous electrolyte rechargeable battery according to claim 1 characterized by R11 in a general formula (1) being the third alkyl group.

[Claim 3] The nonaqueous electrolyte rechargeable battery according to claim 1 or 2 characterized by R11 in a general formula (1) being a tertiary butyl radical.

[Claim 4] The nonaqueous electrolyte rechargeable battery according to claim 1 to 3 characterized by L11 in a general formula (1) being ethylene.

[Claim 5] The nonaqueous electrolyte rechargeable battery according to claim 1 to 4 characterized by dissolving this carbonate derivative into nonaqueous electrolyte.

[Claim 6] The nonaqueous electrolyte rechargeable battery according to claim 5 with which the amount contained in the nonaqueous electrolyte of this carbonate derivative is characterized by being 1g or more per 1kg of electrolytic solutions, and 50g or less.

[Claim 7] the lithium salt contained in this nonaqueous electrolyte — LiPF₆ Or LiBF₄ at least one sort or claims 1-6 which are characterized by being both at least — nonaqueous electrolyte rechargeable battery given in either.

[Claim 8] A nonaqueous electrolyte rechargeable battery given in either of the terms 1-7 characterized by having the current isolating switch to which this nonaqueous electrolyte rechargeable battery is interlocked with a pressure induction valve element and this pressure induction valve element, and operates.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the nonaqueous electrolyte rechargeable battery which was excellent in cycle stability and safety with high capacity about a nonaqueous electrolyte rechargeable battery.

[0002]

[Description of the Prior Art] The nonaqueous electrolyte rechargeable battery (lithium secondary battery) using a lithium consists of members which hold appropriately and isolate the positive electrode which contains reversibly the ingredient in which occlusion emission is possible for a lithium and a negative electrode, the nonaqueous electrolyte containing lithium salt, and these. Since the lithium which is the bearer of a charge has light and very **** potential, a lithium secondary battery has the outstanding description of the high voltage and high capacity. However, that a lot of energy is stored means that destructive power when a cell reaction overruns recklessly is large. For this reason, the thing for which a current cutoff device is given to the porous separator which reservation of the safety of a cell is one of the most important technical problems in the field concerned, for example, isolates between the forward negative electrodes above constant temperature. The function of the open valve for opening a pressure, when cell internal pressure rises by an anomalous reaction etc. is given. Making it actuation of this open valve interlocked with, and using a current isolating switch (it indicating on U.S. Pat. No. 4943497 number specifications etc.) etc. is put in practical use, and reservation of the safety in the real service condition of a cell is made. However, the request of high-capacity-izing of a cell is infinite, therefore development of the further insurance device is desired. As one of the attempts for this, by carrying out a polymerization to abnormalities when overcharge occurs electrochemically on a high electrical potential difference, and making resistance of the electrolytic solution high, protecting a cell is indicated by JP,9-106835,A and aromatic compounds, such as a biphenyl, a thiophene, and a furan, are indicated as those compounds. However, there is a problem that capacity falls with increase of an addition in these compounds.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The technical problem of this invention is to improve cycle stability and safety, without reducing the capacity of a lithium secondary battery. It is in offering the ingredient which improves cycle stability and safety, without reducing the capacity of a lithium secondary battery especially.

[0004]

[Means for Solving the Problem] The technical problem of this invention was attained by the nonaqueous electrolyte rechargeable battery characterized by making the carbonate derivative expressed with the following general formula (1) in a cell contain in the positive electrode, the negative electrode, and the nonaqueous electrolyte rechargeable battery that consists of nonaqueous electrolyte containing lithium salt.

General formula (1) In R11OL11OCOOR12 general formula (1), R11 and R12 express an alkyl group, and L11 expresses an alkylene group.

[0005]

[Embodiment of the Invention] Although the desirable mode of this invention is hung up over below, this invention is not limited to these.

(1) The nonaqueous electrolyte rechargeable battery characterized by making the carbonate derivative expressed with the following general formula (1) in a cell contain in a positive electrode, a negative electrode, and the nonaqueous electrolyte rechargeable battery that consists of nonaqueous electrolyte containing lithium salt.

General formula (1) In R11OL11OCOOR12 general formula (1), R11 and R12 express an alkyl group, and L11 expresses an alkylene group.

(2) A nonaqueous electrolyte rechargeable battery given in the term 1 characterized by R11 in a general formula (1) being the third alkyl group.

(3) A nonaqueous electrolyte rechargeable battery given in the terms 1 or 2 characterized by R11 in a general formula (1) being a tertiary butyl radical.

(4) A nonaqueous electrolyte rechargeable battery given in the terms 1-3 characterized by L11 in a general formula (1) being ethylene.

(5) A nonaqueous electrolyte rechargeable battery given in either of the terms 1-4 characterized by dissolving this carbonate derivative into nonaqueous electrolyte.

(6) A nonaqueous electrolyte rechargeable battery given in the term 5 to which the amount contained in the nonaqueous electrolyte of this carbonate derivative is characterized by being 1g or more per 1kg of electrolytic solutions, and 50g or less.

(7) The lithium salt contained in this nonaqueous electrolyte is LiPF₆. Or LiBF₄ At least one sort or nonaqueous electrolyte rechargeable battery given in either of the terms 1-6 characterized by being both at least.

(8) A nonaqueous electrolyte rechargeable battery given in either of the terms 1-7 characterized by having the current isolating switch to which this nonaqueous electrolyte rechargeable battery is interlocked with a pressure induction valve element and this pressure induction valve element, and operates.

[0006] The compound of a general formula (1) is explained in detail below. In a general formula (1), R11 and R12 express the alkyl groups (for example, methyl, ethyl, isopropyl, t-butyl, an allyl compound, cyclohexyl, benzyl, etc.) which are not permuted [one total carbon thru/or the permutation of 12 or].

[0007] In a general formula (1), L11 expresses the alkylene groups (for example, methylene, ethylene, 1, 2-propylene, 1, 3-propylene, a butylene, xylylene, etc.) which are not permuted [one total carbon thru/or the permutation of 12 or].

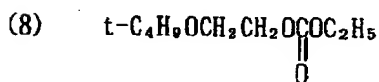
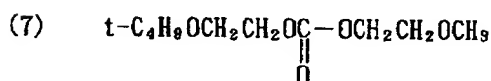
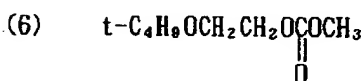
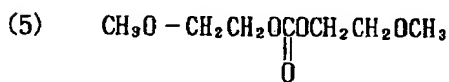
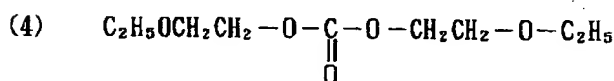
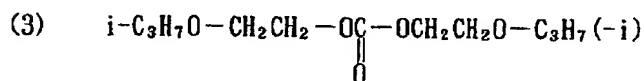
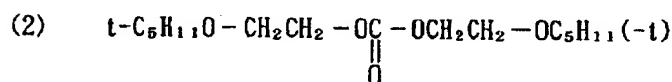
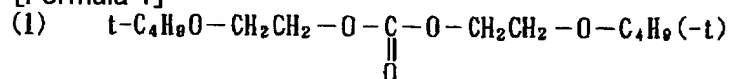
[0008] Although especially the substituent that permutes R11, R12, and L11 is not limited, what does not cause side reaction within a cell is desirable. as a desirable example -- an alkyl group (for example, methyl, ethyl, and isopropyl --) aryl groups (for example, phenyl --), such as t-butyl, an allyl compound, cyclohexyl, and benzyl acyl groups (for example, the formyl, acetyl, and pivaloyl --), such as naphthyl oxy-carbonyl groups (for example, a methoxycarbonyl t-butoxycarbonyl group --), such as benzoyl sulfonyl groups (for example, a methyl sulfonyl --), such as benzyloxycarbonyl and phenoxy carbonyl alkoxy groups (for example, methoxy --), such as a phenyl sulfonyl and p-tosyl Aryloxy groups, such as ethoxy ** benzyloxy (for example, phenoxy etc.), The amino group (for example, dimethylamino, diphenylamino, N-methyl ANIRINO, etc.), A fluorine, sulfhydryl groups (for example, a methylthio, phenylthio, etc.), a cyano group, Amide groups (for example, N-methyl acetamide etc.), a carbamoyl group (for example, N and N-dimethyl carbamoyl etc.), Acyloxy radicals (for example, acetoxyl, benzyloxy, etc.), a sulfonamide radical (N-methyl sulfonamide etc.), Sulfamoyl groups (N and N-dimethyl sulfamoyl etc.), urethane groups (N-methyl methoxycarbonylamino etc.), ureido radicals (for example, N, N, and N'-trimethyl ureido etc.), etc. are mentioned.

[0009] Under the electrical-potential-difference environment in the case of normal charge and discharge, the carbonate derivative expressed with a general formula (1) in this invention is inactive, and only when a high-voltage environment occurs by abnormal operation etc., it is desirable for effectiveness to be discovered. Desirable effectiveness is raising cell internal resistance by these derivatives' adhering to triggering a decomposition reaction etc. under a high-voltage environment, causing an internal pressure rise of a cell, and ensuring actuation of a

current isolating switch, and an electrode surface, or bringing about hyperviscosity-ization of nonaqueous electrolyte etc. According to research of this invention persons, for this purpose, it is desirable that R11 of a carbonate derivative expressed with a general formula (1) is the third alkyl group, and t-butyl, t-octyl radical, alpha, and alpha-dimethylbenzyl radical is specifically more desirable. Especially a desirable thing is t-butyl. Moreover, L11 in a general formula (1) has desirable ethylene. The case where L11 is ethylene is desirable, in this invention, R11 is the third alkyl group, R12 is an alkyl group, and especially the case where L11 is ethylene is [R11 is t-butyl, R12 is an alkyl group, and] desirable. Next, although the example of a compound expressed with a general formula (1) is shown, this invention is not limited to these.

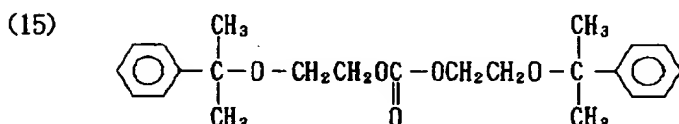
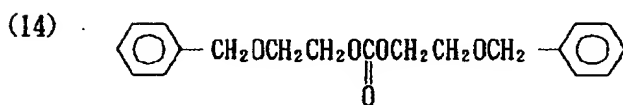
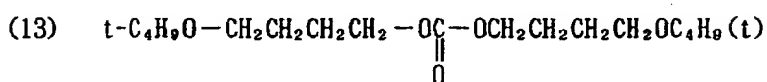
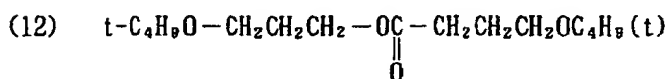
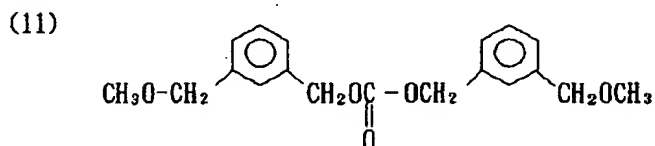
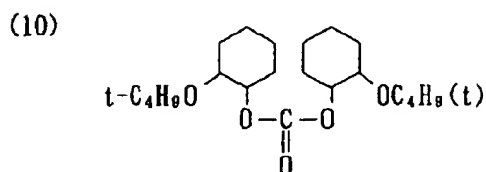
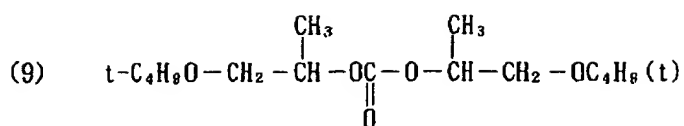
[0010]

[Formula 1]



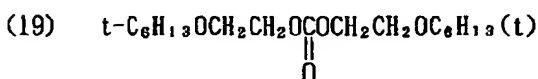
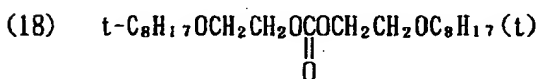
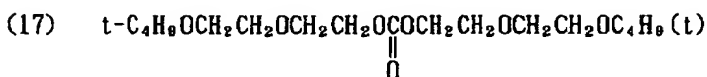
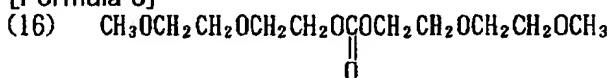
[0011]

[Formula 2]



[0012]

[Formula 3]



[0013] Next, although the synthesis method of a compound expressed with a general formula (1) is shown concretely, this invention is not limited to these.

Synthetic example 1 Ice-cooling synthetic ethylene glycol mono--t-butyl ether 118.2g of an instantiation compound (1), triethylamine 69ml, and the mixed liquor of 500ml of methylene chlorides, 54g of chloro ethyl carbonate was dropped gradually, and heating reflux was carried

out for after [dropping termination] 2 hours. 2l. water was filled with reaction mixture, the organic layer was extracted, and after drying, instantiation compound (1)60g which carries out vacuum distillation in 2mmHg, carries out uptake of the fraction of 80 degrees C of boiling points, and is made into the purpose was obtained.

[0014] Next, the addition approach of a compound expressed with a general formula (1) and an addition are explained. Although the compound expressed with a general formula (1) may be added to any of a positive electrode, a negative electrode, and an electrolyte, adding to the electrolytic solution is desirable. Although an addition can be chosen as arbitration, as a typical value, they are 1g thru/or 100g among 1kg of electrolytic solutions. They are 1g thru/or 50g among 1kg of electrolytic solutions preferably.

[0015] Hereafter, the manufacture approach of the nonaqueous electrolyte rechargeable battery of this invention is explained. The nonaqueous electrolyte rechargeable battery of this invention inserts in a cell can what wound the electrode sheet of positive/negative with the separator (winding group), connects an electrode with a can electrically, after it pours in the electrolytic solution, is obturated and creates it. Moreover, various kinds of members (an obturation plate, a lead plate, a gasket, sheathing material, etc.) are used if needed.

[0016] A forward (negative) electrode sheet can be created by applying, drying and compressing the mixture of a forward (negative) pole on a charge collector. A positive-electrode (or negative electrode) ingredient and an electric conduction agent are mixed, a binder (the suspension of resin fine particles or emulsion-like thing) and a dispersion medium are added, kneading mixing is carried out, succeedingly, it can distribute by stirring mixers, such as a mixer, a homogenizer, a dissolver, a planetary mixer, a paint shaker, and a sand mill, and the disperser, and preparation of a mixture can be performed. Water is desirable although water or an organic solvent is used as a dispersion medium. In addition, additives, such as a dispersant, a bulking agent, an ion electric conduction agent, and a pressure enhancement agent, may be added suitably. Although spreading can be performed by various approaches, the reverse roll method, the direct rolling method, the blade method, the knife method, the extrusion method, the curtain method, the gravure method, the bar method, a dip method, and the squeeze method can be mentioned, for example. The blade method, the knife method, and the extrusion method are desirable. As for spreading, it is desirable to carry out the rate for 0.1-100m/. under the present circumstances, a mixture -- according to the liquid nature of a paste, and drying, the surface state of a good spreading layer can be acquired by selecting the above-mentioned method of application. The thickness, die length, and width of the spreading layer are decided with the magnitude of a cell. The thickness of a typical spreading layer is 10-1000 micrometers in the condition of having been compressed after desiccation. The electrode sheet after spreading is dried and dehydrated by hot blast, a vacuum, infrared radiation, far infrared rays, an electron ray, and the operation of the damp style. these approaches are independent -- or it can combine and use. The range of drying temperature of 80-350 degrees C is desirable, and its range which is 100-250 degrees C is especially desirable. The moisture content after desiccation has desirable 2000 ppm or less, and its 500 ppm or less are more desirable. Although compression of an electrode sheet can use the press approach generally adopted, a die-press method and its calender pressing method are especially desirable. Especially press ** is 10kg/cm² - 3 t/cm², although not limited. It is desirable. The pressing speed of the calender pressing method has the amount of desirable 0.1-50m/. Press temperature has desirable room temperature -200 degree C.

[0017] The positive-electrode ingredient used by this invention is a lithium content transition-metals oxide. It is the oxide which mainly contains at least one sort of transition-metals elements preferably chosen from Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, nickel, Mo, and W, and a lithium, and the mole ratio of a lithium and transition metals is the compound of 0.3 thru/or 2.2. It is the oxide which mainly contains more preferably at least one sort of transition-metals elements chosen from V, Cr, Mn, Fe, Co, and nickel, and a lithium, and the mole ratio of a lithium and transition metals is the compound of 0.3 thru/or 2.2. In addition, aluminum, Ga, In, germanium, Sn, Pb, Sb, Bi, Si, P, B, etc. may be contained in less than 30 mole percents to the transition metals which mainly exist. A still more desirable lithium content transition-metals oxide Lix CoO₂, Lix NiO₂, Lix MnO₂, and Lix Coa nickel1-a O₂, Lix Cob V1-b Oz and Lix Cob Fe1-b O₂, Lix Mn 2O₄, Lix

Mnc Co_{2-c}O₄, and Lix Mnc nickel_{2-c}O₄, They are Lix Mnc V_{2-c}O₄ and Lix Mnc Fe_{2-c}O₄ (it is $x=0.02-1.2$, $a=0.1$ to 0.9 , $b=0.8$ to 0.98 , $c=1.6-1.96$, and $z=2.01-2.3$ here). As most desirable lithium content transition-metals oxide, Lix CoO₂, LixNiO₂, Lix MnO₂, Lix Coa nickel_{1-a}O₂, Lix Mn₂O₄, and Lix Cob V_{1-b}O_z ($x=0.02-1.2$, $a=0.1$ to 0.9 , $b=0.9$ to 0.98 , $z=2.01-2.3$) are raised. In addition, the value of x is a value before charge-and-discharge initiation, and is fluctuated by charge and discharge.

[0018] One of the negative-electrode ingredients used by this invention is a carbonaceous ingredient in which occlusion emission of a lithium is possible. A carbonaceous ingredient is an ingredient which consists of carbon substantially. For example, the carbonaceous ingredient which calcinated various kinds of synthetic resin, such as artificial graphites, such as a petroleum pitch, a natural graphite, and a vapor growth graphite, and resin of a PAN system, and furfuryl alcohol resin, can be mentioned. Furthermore, various kinds of carbon fibers, such as a PAN system carbon fiber, a cellulose system carbon fiber, a pitch based carbon fiber, a vapor growth carbon fiber, a dehydration PVA system carbon fiber, a lignin carbon fiber, a vitrified carbon fiber, and an activated carbon fiber, a mesophase microsphere, a graphite whisker, a plate-like graphite, etc. can also be mentioned. These carbonaceous ingredients can also be divided into a difficulty graphitized-carbon ingredient and a graphite system carbon material with extent of graphitization. Moreover, as for a carbonaceous ingredient, it is desirable to have the spacing indicated by JP,62-122066,A, JP,2-66856,A, and the 3-245473 official report, a consistency, and the magnitude of microcrystal. A carbonaceous ingredient does not need to be a single ingredient and the graphite which has the mixture of a natural graphite and an artificial graphite given in JP,5-290844,A and an enveloping layer given in JP,6-84516,A can also be used for it.

[0019] Another negative-electrode ingredient used by this invention is the oxide of a metal or a half-**** element, and chalcogen. It is the chalcogen compound or oxide which specifically contains one or more sorts of atoms chosen from periodic tables 1, 2, 13, and 14 and 15 group atom. An amorphous chalcogen compound or an amorphous oxide is more desirable. An amorphous substance is an object which has the broadcloth dispersion band which has top-most vertices from 20 degrees to 40 degrees with 2theta value with the X-ray diffraction method which is said here, and which used CuK alpha rays, and you may mainly have a crystalline diffraction line. Among the crystalline diffraction lines preferably looked at by 40 degrees or more 70 degrees or less with 2theta value, it is 100 or less times that they are 500 or less times of the diffraction line intensity of the top-most vertices of the broadcloth dispersion band looked at by 20 degrees or more 40 degrees or less with 2theta value desirable still more preferably, and the strongest reinforcement is 5 or less times especially preferably, and is not having the most desirable crystalline diffraction line.

[0020] The above-mentioned chalcogen compound and an oxide have more desirable compound chalcogen compound and multiple oxide which make a subject two or more sorts of elements in B, aluminum, Ga, In, Tl, Si, germanium, Sn, Pb, P, As, Sb, and Bi. Furthermore, the compound chalcogen compound or oxide which makes a subject two or more sorts of elements in B, aluminum, Si, germanium, Sn, and P is desirable. Since amorphous structure is mainly embellished, these compound chalcogen compounds and a multiple oxide contain at least one sort of elements chosen from the element of one to two groups of the periodic table.

[0021] In the above-mentioned negative-electrode ingredient, especially the amorphous multiple oxide that makes Sn a subject is desirable, and it is expressed with the following general formula (2).

General formula (2) The inside of a SnM₃cM₄dOt type, and M₃ It is at least one sort of aluminum, B, P, germanium, and Si M₄ Expressing at least one sort of the 1st group element of the periodic table, and the 2nd group element, c is 0.2 or more and two or less number, d is 0.01 or more and 1 or less number, and $0.2 < c+d < 2$ and t express or more 1 six or less number.

[0022] Any approach of solution methods, such as the calcinating method, and a method of sol-gel, a coprecipitation method, can be used for the amorphous multiple oxide of this invention. Below, composition by the calcinating method is explained. After often mixing the oxide or compound of an element indicated by the general formula (1) by the calcinating method, it is

desirable to calcinate and to obtain an amorphous multiple oxide.

[0023] As baking conditions, it is desirable that it is 5-degree-C [or more]/m programming rate of 200 degrees C or less as a programming rate, it is desirable as a burning temperature that it is [500 degrees-C or more] 1500 degrees C or less, and it is desirable that it is 100 or less hours as firing time for 1 hour or more. And it is desirable that it is below 2-degree-C[or more]/m 107 ** as a bottom temperature fall rate. The programming rate in this invention is the mean velocity of a temperature rise until it reaches "80% of burning temperature (degree-C display)" from "50% of burning temperature (degree-C display)", and the temperature fall rate in this invention is the mean velocity of a temperature reduction until it reaches "50% of burning temperature (degree-C display)" from "80% of burning temperature (degree-C display)." You may cool all over a firing furnace and a temperature fall is taken out outside a firing furnace again, for example, may be supplied underwater and may be cooled. moreover, gun given in 217 pages (Gihodo Shuppan 1987) of ceramic processing -- law -Hammer-Anvil -- law -slap -- law -- the - gas atomizing method, the plasma-spraying method, a centrifugal quenching method, and melt drag -- super-quenching methods, such as law, can also be used. Moreover, you may cool using the single roller method given in 172 pages (Maruzen 1991) of new glass handbooks, and a congruence roller. In the case of the ingredient fused during baking, a baking object may be taken out continuously, supplying a raw material during baking. It is desirable to stir melt in the case of the ingredient fused during baking.

[0024] Oxygen content is an ambient atmosphere below 5 volume % preferably, and a baking gas ambient atmosphere is an inert gas ambient atmosphere still more preferably. Nitrogen, an argon, helium, a krypton, a xenon, etc. are mentioned as inert gas. The most desirable inert gas is a pure argon.

[0025] Although the example of a negative-electrode ingredient is shown below, it is not limited to these. SnAl 0.4B0.5P0.5K0.1O3.65 and SnAl0.4 B0.5 P0.5 Na 0.2O3.7, SnAl0.4 B0.3 P0.5 Rb 0.2O3.4, SnAl0.4 B0.5 P0.5Cs0.1 O3.65, SnAl0.4 B0.5 P0.5 K0.1 germanium 0.05O3.85, SnAl0.4 B0.5 P0.5 K0.1 Mg0.1 germanium 0.02O3.83, and SnAl 0.4B0.4P0.4O3.2, SnAl 0.3B0.5P0.2O2.7 and SnAl 0.3B0.5P0.2O2.7, SnAl0.4 B0.5 P0.3 Ba0.08Mg 0.08O3.26, SnAl0.4 B0.4 P0.4 Ba 0.08O3.28, and SnAl 0.4B0.5P0.5O3.6, SnAl0.4 B0.5 P0.5 Mg 0.1O3.7, [0026] SnAl0.5 B0.4 P0.5 Mg0.1 F0.2 O3.65 and SnB0.5 P0.5 Li0.1 Mg 0.1F0.2O3.05, SnB0.5 P0.5 K0.1 Mg 0.1F0.2O3.05, SnB0.5 P0.5 K0.05Mg0.05F0.1 O3.03, and SnB0.5 P0.5 K0.05Mg0.1 F0.2O3.03 and SnAl0.4 B0.5 P0.5 Cs0.1.Mg0.1 F0.2 O3.65, SnB0.5P0.5 Cs0.05Mg0.05F0.1 O3.03, SnB0.5 P0.5 Mg 0.1F0.1O3.05, and SnB0.5 P0.5 Mg 0.1F0.2O3, SnB0.5 P0.5 Mg 0.1F0.06O3.07, SnB0.5 P0.5 Mg 0.1F0.14O3.03, SnPBa 0.08O3.58, SnPK 0.1O3.55, SnPK0.05Mg0.05O3.58, and SnPCs0.1 O3.55, SnPBa0.08F0.08O3.54, SnPK0.1 Mg 0.1F0.2O3.55, SnPK0.05Mg0.05F0.1 O3.53, SnPCs0.1 Mg 0.1F0.2O3.55, SnPCs0.05Mg0.05F0.1 O3.53 and Sn1.1aluminum 0.4B0.2 P0.6 Ba0.08F0.08O3.54, Sn1.1aluminum0.4 B0.2 P0.6 Li0.1 K0.1 Ba 0.1F0.1O3.65, Sn1.1 aluminum0.4B0.4 P0.4 Ba 0.08O3.34, [0027] Sn1.1 aluminum0.4 PCs 0.05O4.23, Sn1.1 aluminum0.4 PK 0.05O4.23, and Sn1.2 aluminum0.5 B0.3 P0.4 Cs 0.2O3.5, Sn1.2 aluminum 0.4B0.2P0.6 Ba 0.08O3.68 and Sn1.2 aluminum0.4 B0.2 P0.6 Ba0.08F0.08O3.64, Sn1.2 aluminum0.4 B0.2 P0.6 Mg0.04Ba 0.04O3.68, Sn1.2 aluminum0.4 B0.3 P0.5 Ba0.08O3.58, and Sn1.3 aluminum0.3 B0.3 P0.4 Na 0.2O3.3 and Sn1.3 aluminum0.2B0.4 P0.4 calcium 0.2O3.4, Sn1.3 aluminum0.4 B0.4 P0.4 Ba 0.2O3.6, Sn1.4 aluminum0.4 PK 0.2O4.6, Sn1.4 aluminum0.2 Ba0.1 PK 0.2O4.45, and Sn1.4 aluminum0.2 Ba0.2 PK 0.2O4.6, Sn1.4 aluminum0.4 Ba0.2 PK0.2Ba 0.1F0.2O4.9, Sn1.4 aluminum0.4 PK 0.3O4.65 and Sn1.5 aluminum0.2 PK 0.2O4.4, Sn1.5 aluminum0.4 PK 0.1O4.65, Sn1.5 aluminum0.4 PCs 0.05O4.63, Sn1.5 aluminum0.4 PCs0.05Mg 0.1F0.2O4.63, [0028] SnSi0.5 aluminum0.1 B0.2 P0.1 calcium 0.4O3.1, SnSi0.4 aluminum 0.2B0.4O2.7 and SnSi0.5 aluminum0.2 B0.1 P0.1 Mg 0.1O2.8, SnSi0.6 aluminum 0.2B0.2O2.8, SnSi0.5 aluminum 0.3B0.4P0.2 O3.55 and SnSi0.5aluminum 0.3B0.4 P0.5 O4.30 and SnSi0.6 aluminum0.1 B0.1 P0.3 O3.25, SnSi0.6 aluminum0.1 B0.1 P0.1 Ba 0.2O2.95, SnSi0.6 aluminum0.1 B0.1 P0.1 calcium 0.2O2.95, and SnSi0.6 aluminum0.4 B0.2 Mg 0.1O3.2, SnSi0.6 aluminum 0.1B0.3P0.1O3.05 and SnSi0.6 aluminum0.2 Mg 0.2O2.7, SnSi0.6 aluminum0.2 calcium 0.2O2.7 and SnSi0.6 aluminum 0.2P0.2O3, SnSi 0.6B0.2P0.2O3 and SnSi0.8 aluminum 0.2O2.9, SnSi0.8 aluminum 0.3B0.2P0.2O3.85 and SnSi 0.8B0.2O2.9, SnSi0.8 Ba 0.2O2.8, SnSi0.8 Mg 0.2O2.8, SnSi0.8 calcium 0.2O2.8, SnSi 0.8P0.2O3.1, [0029] Sn0.9 Mn

0.3B0.4P0.4 calcium0.1 Rb0.1 O2.95 and Sn0.9 Fe0.3 B0.4 P0.4 calcium0.1 Rb 0.1O2.95 and Sn0.8 Pb0.2 calcium0.1 P0.9 O3.35 and Sn0.3 germanium0.7 Ba0.1 P0.9 O3.35 and Sn0.9 Mn0.1 Mg 0.1P0.9O3.35, Sn0.2 Mn0.8 Mg 0.1P0.9O3.35, Sn0.7 Pb0.3 calcium 0.1P0.9O3.35, Sn0.2 germanium0.8 Ba 0.1P0.9O3.35, [0030] SnSi 0.8 B0.2 O2.9, SnSi 0.7B0.3O2.85, and SnSi0.7 B0.3 Aluminum 0.1O3.0, SnSi0.5 B0.3 aluminum0.1 Mg 0.1O2.7, Sn0.8 Si0.6B0.2 aluminum0.1 Li 0.1O2.5, Sn0.8 Si0.6 B0.2 aluminum0.1 Cs 0.1O2.65, Sn0.8 Si0.7 B0.1 P0.1 aluminum 0.1O2.75, and Sn0.8 Si0.5 B0.3 P0.2 aluminum 0.1O2.9, Sn0.8 Si0.7 B0.1 P0.1 aluminum0.1 Li 0.05O2.78 and Sn0.8 Si0.5 B0.3 P0.1 aluminum0.1 Li 0.1O2.7, Sn0.8 Si0.5 B0.3 P0.2 aluminum0.1 Cs 0.1O2.95, Sn0.8 Si 0.7P0.3O2.95, and Sn0.8 Si0.7 P0.3 aluminum 0.1O3.1, SnSi0.5 B0.3 Zr 0.1O2.65, Sn0.8 Si0.6 P0.2 Zr 0.1O2.7, and Sn0.8 Si0.6 B0.2 P0.1Zr 0.1O2.75 [0031] The chemical formula of the compound which baking was carried out [above-mentioned] and obtained is computable from the weight difference of the fine particles before and behind baking as inductively-coupled-plasma (ICP) emission spectrochemical analysis and a brief method as a measuring method.

[0032] The average grain size of the positive active material used for this invention and a negative-electrode ingredient has desirable 0.1–60 micrometers. It is desirable that mean particle diameter is 0.7–25 micrometers, and 60% or more of a whole product is 0.5–30 micrometers in more detail. Moreover, as for the volume which a particle group with a particle size [of the negative-electrode active material of this invention] of 1 micrometer or less occupies, it is desirable that it is 30% or less of a whole product, and the volume which a particle group with a particle size of 20 micrometers or more occupies is 25% or less of a whole product. the particle size of the ingredient to be used — the mixture of one side of an electrode — it cannot be overemphasized that it is what does not exceed thickness. In order to make it a predetermined grain size, the grinder and classifier which were known well are used. For example, a mortar, a ball mill, a sand mill, a vibration ball mill, a satellite ball mill, a planet ball mill, a revolution air-current mold jet mill, a screen, etc. are used. At the time of grinding, wet grinding which made organic solvents, such as water or a methanol, live together can also be performed if needed. It is desirable to perform a classification, in order to consider as a desired particle size. As the classification approach, there is especially no limitation and it can use a screen, a pneumatic elutriation machine, etc. if needed. A classification can use dry type and wet. A mean diameter is a median size of a primary particle, and it is measured by the particle-size-distribution measuring device of a laser diffraction type. Moreover, as for the specific surface area of the negative-electrode ingredient of this invention, it is desirable that the measured value in a BET specific surface area measuring method is 0.1–20m²/g.

[0033] If the electric conduction agent used by this invention is an electronic conduction nature ingredient which does not cause a chemical change in the constituted cell, it is good anything. As an example, natural graphites, such as flaky graphite, a scale-like graphite, and an earthy graphite, petroleum coke, Elevated-temperature baking objects, such as coal corks, celluloses, a saccharide, and a mesophase pitch, Graphite, such as artificial graphites, such as a vapor growth graphite, acetylene black, Furnace black, KETCHIEN black, channel black, lamp black, Carbon black, such as thermal black, an asphalt pitch, a coal tar, Conductive metallic oxide, such as conductive whiskers, such as metal powders, such as conductive fiber, such as carbon materials, such as activated carbon, a meso fuze pitch, and the poly acene, and a metal fiber, copper, nickel, aluminum, and silver, a zinc oxide, and potassium titanate, and titanium oxide, etc. can be mentioned. In these, graphite and carbon black are desirable. These may be used independently and may be used as mixture. As for the addition to the binder layer of an electric conduction agent, it is desirable that it is 6 – 50 % of the weight to a negative-electrode ingredient or a positive-electrode ingredient, and it is especially desirable that it is 6 – 30 % of the weight. In carbon black or graphite, it is desirable that it is especially 6 – 20 % of the weight.

[0034] this invention — an electrode — a binder is used in order to hold a mixture. As an example of a binder, the polymer which has polysaccharide, thermoplastics, and rubber elasticity is mentioned. As a desirable binder, starch, a carboxymethyl cellulose, A cellulose, diacetyl cellulose, methyl cellulose, hydroxyethyl cellulose, Hydroxypropylcellulose, alginic-acid Na, polyacrylic acid, Polyacrylic acid Na, a polyvinyl phenol, polyvinyl methyl ether, Polyvinyl alcohol, a polyvinyl pyrrolidone, polyacrylamide, Water-soluble polymers, such as PORIHIDOROKISHI

(meta) acrylate and a styrene maleic-acid copolymer, Polyvinyl chloride, poly tetrapod FURURORO ethylene, polyvinylidene fluoride, A tetra-FURORO ethylene-hexa FURORO propylene copolymer, a vinylidene fluoride-tetra-FURORO ethylene-hexa FURORO propylene copolymer, Polyethylene, polypropylene, an ethylene-propylene-diene terpolymer (EPDM), Sulfonation EPDM, polyvinyl-acetal resin, a methylmetaacrylate, The acrylic ester (meta) copolymer containing acrylic ester (meta), such as 2-ethylhexyl acrylate, The polyvinyl ester copolymer containing vinyl ester, such as an acrylic ester-acrylonitrile copolymer and vinyl acetate, (Meta) A styrene-butadiene copolymer, an acrylonitrile-butadiene copolymer, Polybutadiene, neoprene rubber, a fluororubber, polyethylene oxide, An emulsion (latex) or suspension, such as polyester polyurethane resin, polyether polyurethane resin, polycarbonate polyurethane resin, polyester resin, phenol resin, and an epoxy resin, can be mentioned. The latex of a polyacrylic ester system, a carboxymethyl cellulose, polytetrafluoroethylene, and polyvinylidene fluoride are mentioned especially. these binders are independent -- or it can mix and use. if there are few additions of a binder -- an electrode -- the holding power and cohesive force of a mixture are weak. If many [too], the electrode volume will increase and electrode unit volume or the capacity per unit weight will decrease. The addition of a binder has 1 - 30 desirable % of the weight at such a reason, and 2 - 10 % of the weight is especially desirable. [0035] In the constituted cell, a bulking agent can be used anything, if it is the fibrous ingredient which does not cause a chemical change. Usually, fiber, such as olefin system polymers, such as polypropylene and polyethylene, glass, and carbon, is used. Although especially the addition of a filler is not limited, 0 - 30 % of the weight is desirable. The object known as an inorganic and organic solid electrolyte can be used for an ion electric conduction agent, and it is indicated by the term of the electrolytic solution for details. A pressure enhancement agent is a compound which raises the below-mentioned internal pressure, and a carbonate is an example of representation.

[0036] The positive electrodes of the charge collector which can be used by this invention are aluminum, stainless steel, nickel, titanium, or these alloys, and negative electrodes are copper, stainless steel, nickel, titanium, or these alloys. The gestalt of a charge collector is a foil, an expanded metal, a punching metal, or a wire gauze. Especially, to a positive electrode, copper foil is [aluminium foil and a negative electrode] desirable.

[0037] The separator which can be used by this invention has large ion transmittance, and it has a predetermined mechanical strength, and that what is necessary is just an insulating thin film, as the quality of the material, an olefin system polymer, a fluorine system polymer, a cellulose system polymer, polyimide, nylon, a glass fiber, and an alumina fiber are used, and a nonwoven fabric, textile fabrics, and a microporous film are used as a gestalt. Especially, as the quality of the material, the mixture of polypropylene, polyethylene, polypropylene, the mixture of polyethylene and polypropylene, and Teflon and the mixture of polyethylene and Teflon are desirable, and what is a microporous film as a gestalt is desirable. Especially, the microporous film whose aperture is 0.01-1 micrometer and whose thickness is 5-50 micrometers is desirable.

[0038] Generally the electrolytic solution consists of a supporting electrolyte and a solvent. As for the supporting electrolyte in a lithium secondary battery, lithium salt is mainly used. As lithium salt which can be used by this invention, for example LiClO_4 , LiBF_4 , LiPF_6 , LiCF_3CO_2 , and LiAsF_6 , LiSbF_6 , $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$, the fluorosulfonic acid expressed with $\text{LiOSO}_2\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ (n is six or less positive integer), the imide salt (m --) expressed with $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_m\text{F}_{2m+1})_2$ ($\text{SO}_2\text{C}_m\text{F}_{2m+1}$) the methide salt (p --) as which n is expressed in six or less positive integer and $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{C}_p\text{F}_{2p+1})_3$ ($\text{SO}_2\text{C}_q\text{F}_{2q+1}$) ($\text{SO}_2\text{C}_r\text{F}_{2r+1}$), respectively q and r , respectively Six or less positive integer, a low-grade aliphatic-carboxylic-acid lithium, Li salts, such as LiAlCl_4 , LiCl , LiBr , LiI , a chloro borane lithium, and 4 phenyl lithium borate, can be raised, and these kinds or two sorts or more can be mixed and used. It is LiBF_4 especially. And/or LiPF_6 What was dissolved is desirable. Although especially the concentration of a supporting electrolyte is not limited, its 0.2-3 mols per 1l. of electrolytic solutions are desirable.

[0039] As a solvent which can be used by this invention, propylene carbonate, ethylene carbonate, Butylene carbonate, dimethyl carbonate, diethyl carbonate, Methyl ethyl carbonate, gamma-butyrolactone, methyl formate, methyl acetate, 1, 2-dimethoxyethane, a tetrahydrofuran,

2-methyl tetrahydrofuran, Dimethyl sulfoxide, 1, 3-dioxolane, a formamide, dimethylformamide, Dioxolane, dioxane, an acetonitrile, nitromethane, ethyl mono-glyme, Trialkyl phosphate, trimethoxy methane, a dioxolane derivative, a sulfolane, Aprotic organic solvents, such as 3-methyl-2-oxazolidinone, propylene carbonate derivative, tetrahydrofuran derivative, ethyl ether, 1, and 3-propane ape ton, can be mentioned, and these kinds or two sorts or more are mixed and used. In these, the solvent of a carbonate system is desirable and it is desirable especially to mix and use annular carbonate and un-annular carbonate. As annular carbonate, ethylene carbonate and propylene carbonate are desirable. moreover -- as un-annular carbonate -- diethyl carbonate, dimethyl carbonate, and methylethyl carbonate -- ** -- it is desirable. As the electrolytic solution which can be used by this invention, they are LiCF_3SO_3 , LiClO_4 , and LiBF_4 to the electrolytic solution which mixed suitably ethylene carbonate, propylene carbonate, 1, 2-dimethoxyethane, dimethyl carbonate, or diethyl carbonate. And/or, LiPF_6 The included electrolytic solution is desirable. To one [at least] mixed solvent of propylene carbonate, at least one side of ethylene carbonate and dimethyl carbonate, or diethyl carbonate, they are LiCF_3SO_3 , LiClO_4 , or LiBF_4 especially. At least a kind of salt and LiPF_6 which were chosen from inside The included electrolytic solution is desirable. Especially the amount that adds these electrolytic solutions in a cell is not limited, but can be used according to the amount of a positive-electrode ingredient or a negative-electrode ingredient, or the size of a cell.

[0040] Moreover, the following solid electrolytes can also be used together besides the electrolytic solution. It is divided into an inorganic solid electrolyte and an organic solid electrolyte as a solid electrolyte. The nitride of Li, the halogenide, the oxygen acid salt, etc. are well known by the inorganic solid electrolyte. Especially, Li_3N , LiI , Li_5NI_2 , $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$, Li_4SiO_4 , $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$, $x\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-(1-x) Li}_4\text{SiO}_4$, Li_2SiS_3 , a phosphorus sulfide compound, etc. are effective. The macromolecule matrix material which made the polymer which contains the polymer, the polypropylene oxide derivative, or this derivative containing a polyethylene oxide derivative or this derivative in an organic solid electrolyte, the polymer containing an ionic dissociation radical, the polymer containing an ionic dissociation radical, the mixture of the above-mentioned aprotic electrolytic solution and a phosphoric ester polymer, and the aprotic polar solvent contain is effective. Furthermore, there is also the approach of adding a polyacrylonitrile to the electrolytic solution. Moreover, how to use inorganic and an organic solid electrolyte together is also learned.

[0041] Moreover, other compounds may be added to an electrolyte in order to improve discharge and a charge-and-discharge property. For example, a pyridine, a triethyl FOSU fight, triethanolamine, Cyclic ether, ethylenediamine, n-glyme, hexalin acid TORIAMIDO, A nitrobenzene derivative, sulfur, a quinonimine dye, N-permutation oxazolidinone, and N and N'-permutation imidalidinone, Ethylene glycol dialkyl ether, quarternary ammonium salt, a polyethylene glycol, A pyrrole, 2-methoxyethanol, AlCl_3 , the monomer of a conductive polymer electrode active material, The triethylenephosphoramidate, trialkylphosphine, a morpholine, The crown ether like an aryl compound with a carbonyl group and 12-crown -4, hexamethylphosphoric triamide and 4-alkyl morpholine, the bicyclic third class amine, oil, the fourth class phosphonium salt, the third class sulfonium salt, etc. can be mentioned.

[0042] Moreover, in order to make the electrolytic solution into incombustibility, a halogen-containing solvent, for example, a carbon tetrachloride, and a 3 fluoridation ethylene chloride can be included in the electrolytic solution. Moreover, in order to give fitness to elevated-temperature preservation, carbon dioxide gas can be included in the electrolytic solution.

[0043] Although the electrolytic solution may pour in the whole quantity at once, it is desirable to pour in in 2 steps or more. When pouring in in 2 steps or more, the presentation (after pouring in the solution which dissolved lithium salt in the non-aqueous solvent or the non-aqueous solvent, the solution which dissolved lithium salt in a non-aqueous solvent or a non-aqueous solvent with viscosity higher than said solvent is poured in) which is different also by the same presentation is sufficient as each liquid. Moreover, a cell can may be decompressed for compaction of the impregnation time amount of the electrolytic solution etc., or you may perform applying a centrifugal force and a supersonic wave to a cell can.

[0044] The cell cans and cell lids which can be used by this invention are the iron steel plate

which performed nickel plating as the quality of the material, a stainless steel plate (SUS304, SUS304 L, SUS304 N, SUS316, SUS316 L, SUS430, SUS444 grade), the stainless steel plate (same as the above) which performed nickel plating, aluminum or its alloy, nickel, titanium, and copper, and are perfect circle form tubed, ellipse form tubed, square tubed, and rectangle tubed as a configuration. Especially when a sheathing can serves as a negative-electrode terminal, a stainless steel plate and the iron steel plate which performed nickel plating are desirable, and when a sheathing can serves as a positive-electrode terminal, a stainless steel plate, aluminum, or its alloy is desirable. Any, such as a carbon button, coin, a sheet, a cylinder, and an angle, are sufficient as the configuration of a cell can.

[0045] In order to prevent the internal pressure rise and run away reaction by the anomalous reaction within a cell, it is desirable to incorporate a valve element and a current cutoff component. It is more desirable when it includes in the obturation section combining the current isolating switch which operates corresponding to the variation rate of the valve element which a valve is destroyed by the obturation section by internal pressure rise, and opens internal pressure especially, and a valve element. What is indicated by the JP,2-112151, A public presentation official report, the 2-288063 public presentation official report, the 6-215760 public presentation official report, the 9-92334 public presentation official report, etc. can be used for these pressure induction valve elements and current isolating switches. In addition, it may be equipped with the various insurance components (for example, a fuse, bimetal, a PTC component, etc.) known from the former.

[0046] Metals (for example, iron, nickel, titanium, chromium, molybdenum, copper, aluminum, etc.) with electrical conductivity and those alloys can be used for the lead plate used by this invention. A well-known approach (electric welding of an example, a direct current, or an alternating current, laser welding, ultrasonic welding) can be used for the welding process of a cell lid, a cell can, an electrode sheet, and a lead plate. The compound and mixture which are known from the former, such as asphalt, can be used for the sealing compound for obturation.

[0047] As the quality of the material, they are an olefin system polymer, a fluorine system polymer, a cellulose system polymer, polyimide, and a polyamide, from organic solvent-proof nature and low-water-flow part permeability, the gasket which can be used by this invention has a desirable olefin system polymer, and especially its polymer of a propylene subject is desirable. Furthermore, it is desirable that it is the block copolymerization polymer of a propylene and ethylene.

[0048] As for the cell assembled as mentioned above, it is desirable to perform aging processing. There are pretreatment, activation, after treatment, etc. in aging processing, and the cell which was excellent in a high charge-and-discharge capacity and cycle nature by this can be manufactured. Pretreatment is processing for equalizing distribution of the lithium in an electrode, for example, combination of the arbitration of the temperature control for making dissolution control of a lithium and distribution of a lithium into homogeneity, rocking and/or rotation processing, and charge and discharge is performed. Activation is processing for making a lithium insert to the negative electrode of a cell proper, and it is desirable to insert 50 - 120% of the amount of lithium insertion at the time of real use charge of a cell. After treatment is processing for fully carrying out activation, has this [the preservation processing for making a cell reaction into homogeneity, and / for a judgment / charge-and-discharge processing], and can be combined with arbitration.

[0049] The cell of this invention is covered with a sheathing material if needed. As a sheathing material, there are heat-shrinkable tubing, adhesive tape, a metal film, paper, cloth, a coating, a plastics case, etc. Moreover, the part of sheathing discolored with heat in part at least is prepared, and you may make it the heat history in use known.

[0050] The cell of this invention constructs two or more to a serial and/or juxtaposition if needed, and is contained by the cell pack. A safety circuit (circuit with the function which intercepts a current if it acts as the monitor of the electrical potential difference of each cell and/or the whole group cell, temperature, the current, etc. and is required) besides insurance components, such as a forward temperature coefficient resistor, a thermal fuse, a fuse, and/or a current cutoff component, may be prepared in a cell pack. Moreover, the positive electrode of

each cell and a negative-electrode terminal, the whole group cell and the temperature detection terminal of each cell, the current detection terminal of the whole group cell, etc. can also be prepared in a cell pack as an external terminal in addition to the positive electrode of the whole group cell, and a negative-electrode terminal. Moreover, electrical-potential-difference conversion circuits (DC-DC converter etc.) may be built in a cell pack. Moreover, you may fix by welding a lead plate, and connection of each cell may be fixed so that it can detach and attach easily with a socket etc. Furthermore, display functions, such as cell remaining capacity, existence of charge, and a use count, may be prepared in a cell pack.

[0051] The cell of this invention is used for various devices. It is desirable to be especially used for a video movie, a pocket mold videocassette recorder with a built-in monitor, a movie camera with a built-in monitor, a compact camera, a single-lens reflex camera, a disposable camera, a notebook sized personal computer, a note type word processor, an electronic notebook, a cellular phone, a cordless telephone, a mustached camber, a power tool, an electric mixer, an automobile, etc.

[0052]

[Example] Although an example is raised to below and this invention is explained in more detail, unless the main point of invention is exceeded, this invention is not limited to an example.

an example-1[positive electrode -- a mixture -- creation] positive-electrode ingredient [of a paste]; -- LiCoO_2 (what put into the alumina crucible what was mixed with a lithium carbonate and 4 oxidization 3 cobalt by the mole ratio of 3:2, calcinated at 900 degrees C for 8 hours, and was further cracked at them at the rate of 2 degrees C/m at the temperature of temperature up *Perilla frutescens* (L.) Britton var. *crispa* (Thunb.) Decne. after carrying out the temperature up to 750 degrees C and carrying out temporary quenching to them at 2 degrees C/m for 4 hours, among air and.) The electric conductivity of the dispersion liquid when distributing centriole child size 5micrometer and 50g of washing articles in 100ml water 0.6 mS/m, A specific surface area according [pH] to 10.1 and a nitrogen adsorption process 0.42m²/g 200g and acetylene black 10g It mixes and continues with a homogenizer. As a binder the water distribution object (50 % of the weight of solid content concentration) of 2-ethylhexyl acrylate, an acrylic acid, and the copolymer of acrylonitrile 8g, the carboxymethyl-cellulose water solution of 2 % of the weight of concentration -- 60g -- adding -- kneading mixing -- carrying out -- further -- water -- 50g -- adding -- a homogenizer -- stirring mixing -- carrying out -- a positive electrode -- a mixture -- the paste was created.

[0053] [negative electrode -- a mixture -- creation] of a paste -- negative-electrode ingredient; -- SnGeO_1 $\text{B}_0.5$ $\text{P}_0.58$ Mg $0.1\text{K}_0.1\text{O}_3.35$ (6.7g of tin protoxides) 10.3g of pyrophosphoric-acid tin, 1.7g of boron oxide, 0.7g of potassium carbonate, 0.4g [of magnesium oxides] and diacid-ized germanium 1.0g is blended dryly. Put into the crucible made from an alumina and a temperature up is carried out to 1100 degrees C by part for bottom 15-degree-C/of an argon ambient atmosphere. After calcinating at 1100 degrees C for 12 hours, what lowered even to the room temperature by part for 10-degree-C/, and was taken out from the firing furnace is collected. the thing and mean particle diameter of 4.5 micrometers which were ground with the jet mill It is the object which has the broadcloth peak which has top-most vertices near 28 degree with 2theta value in the X-ray diffraction method using CuK alpha rays, and the crystalline diffraction line was not looked at by 40 degrees or more 70 degrees or less with 2theta value. It mixes with 30g and a homogenizer. 200g and an electric conduction agent (artificial graphite) -- the thing and water which furthermore added 50g of carboxymethyl-cellulose water solutions of 2 % of the weight of concentration, and 10g of polyvinylidene fluorides as binders, and were mixed -- 30g -- adding -- further -- kneading mixing -- carrying out -- a negative electrode -- a mixture -- the paste was created.

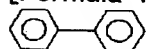
[0054] [creation of a positive electrode and a negative-electrode electrode sheet] -- the positive electrode created above -- a mixture -- after having applied the paste to both sides of an aluminium foil charge collector with a thickness of 30 micrometers by the blade coating machine so that the thickness of the sheet after coverage 250 g/m² per one side and compression might be set to 170 micrometers, and drying it, compression molding was carried out with the roller press machine, it judged in predetermined magnitude, and the band-like

positive-electrode sheet was created. Furthermore, dehydration desiccation was enough carried out at the far-infrared heater all over the dry box (dew-point; dry air -50 degrees C or less), and the positive-electrode sheet was created. the same -- a negative electrode -- a mixture -- the paste was applied to the 20-micrometer copper foil charge collector, and the negative-electrode sheet whose thickness of the sheet after coverage 100 g/m² per one side and compression is 90 micrometers was created by the same approach as the above-mentioned positive-electrode sheet creation.

[Electrolytic-solution preparation] In the argon ambient atmosphere, 65.3g diethyl carbonate was put into the polypropylene container of 200 cc thin opening, and 22.2g ethylene carbonate was dissolved small quantity every, taking care that solution temperature does not exceed 30 degrees C to this. Next, 0.4g LiBF₄ and 12.1g LiPF₆ It dissolved in the above-mentioned polypropylene container small quantity every in order, respectively, taking care that solution temperature does not exceed 30 degrees C. The obtained electrolytic solution (E-1) was a transparent and colorless liquid by specific gravity 1.135. The amount of [18 ppm (product made from the Kyoto electron it measures with trade name MKC-210 mold Carl Phi Shah water measurement equipment) and] free acid of moisture was 24 ppm (the bromthymol blue is used as an indicator, a neutralization titration is carried out using a decinormal NaOH water solution, and it measures). Furthermore, the compound given in this electrolytic solution E-1 in Table 1 was dissolved, respectively so that it might become predetermined concentration, and E-13 was prepared from the electrolytic solution E-2. In addition, comparison compound A is a biphenyl given in JP,9-106835,A.

[0055] Table 1 Presentation electrolytic-solution number of the electrolytic solution Additive The additive concentration E-1 (mol/l.) Nothing 0E-2 An instantiation compound (1) 0.01E-3 ** 0.05E-4 ** 0.1E-5 An instantiation compound (2) 0.01E-6 ** 0.05E-7 ** 0.1E-8 An instantiation compound (3) 0.05E-9 Instantiation compound (4) 0.05E-10 Instantiation compound (12) 0.05E-11 comparison (compound A) 0.01E-12 said -- 0.05E-13 ** 0.1 [0056]

[Formula 4]



比較化合物 (A)

[0057] [Creation of a cylinder cell] How to make a cell according to drawing 1 is explained. The laminating of the separator was carried out to the positive-electrode sheet created above, the separator made from a microporous polyethylene film, and the negative-electrode sheet pan at order, and this was wound around the curled form. It contained with the iron closed-end cylindrical cell can (1) which performed nickel plating which serves this wound electrode group (2) as a negative-electrode terminal, and the up electric insulating plate (3) was inserted further. what carried out the laminating of a positive-electrode terminal (6), an insulating ring, a PTC component (63), a current cutoff object (62), and the pressure induction valve element (61) after pouring in the electrolytic solution E-1 into this cell can -- a gasket (5) -- minding -- the cylindrical cell D-1 was created in total. The cell D-2 to D-13 which poured in E-13 from the electrolytic solution E-2 of Table 1 instead of E-1 similarly was created. It created ten cells at a time, respectively.

[0058] The cylindrical cell was created by the same approach as an example 1 except using graphite powder as an example-2 negative-electrode ingredient. the electrolytic solution -- E-1, 3 and 6, and 8-- the cell created using 10 and 12 was set to D-14 to D-20.

[0059] [Evaluation of a cell property] About the cell created by the above-mentioned approach, charge and discharge were repeated 10 times on condition that current density 4.8 mA/cm², charge termination electrical-potential-difference 4.1V, and discharge-final-voltage 2.7V, and the discharge capacity in 10 cycle eye was calculated. This was investigated about ten cells of the same formula, and the average was made into the capacity of the cell. Thus, the capacity of each cell was calculated, this value was broken by capacity of the cell of the cell number 1, and the relative capacitor was calculated. Moreover, the discharge capacity of the 300 cycle eye of each cell was calculated, the ratio to the discharge capacity of 10 cycle eye was calculated, and

it expressed as a cycle capacity. Each value was shown in Table 2.

[0060]

Table 2 Cell engine performance Cell number Electrolytic-solution number Relative capacitor
Cycle capacity Note D-1 E-1 1 0.87 Example of a comparison D-2 E-2 1 0.90 This invention D-3
E-3 1 0.95 ** D-4 E-4 1.01 0.93 ** D-5 E-5 1.01 0.92 ** D-6 E-6 1 0.95 said D-7 E-7 1.01 0.92
** D-8 E-8 1.02 0.90 ** D-9 E-9 1.01 0.90 ** D-10 E-10 1 0.91 ** D-11 E-11 0.98 0.86
Example of a comparison D-12 E-12 0.93 0.84 ** D-13 E-13 0.89 0.83 ** D-14 E-14 0.82 0.90 said
— D-15 E-15 0.82 0.94 this invention D-16 E-16 0.83 0.95 ** D-17 E-17 0.83 0.92 ** D-18 E-18
0.82 0.91 ** D-19 E-19 0.83 0.92 ** D-20 E-20 0.79 0.88 Example of a comparison [0061] The
above-mentioned result shows raising cycle nature, without seeing the fall of capacity, when the
compound expressed with the general formula (1) of this invention is added. Moreover, the
direction when using a multiple oxide more nearly amorphous than the time of using a
carbonaceous ingredient for a negative electrode is known by that a cycle stabilization effect is
large. On the other hand, JP,9-106835,A also found that there was a fault of carrying out a
capacity fall according to an addition in the biphenyl of a publication.

[0062] the electrolytic solution E-1 created in the example -3 example 1, 3 and 6, and 8- using
10 and 12, in the glove compartment which carried out the argon permutation of these
electrolytic solutions, the electrical potential difference of 4.3V-4.7V was impressed by having
made platinum into the anode plate, having made the metal lithium as cathode, and the
electrolysis reaction was performed. Compared with E-1, generating of air bubbles was large,
and, moreover, reduction of an instantiation compound was accepted in the electrolytic solution
E-3, and 6, 8-10. On the other hand, although the compound A itself was decreasing in E-12,
generating of gas was comparable as E-1. Moreover, when the cell of an example 1 was changed
into the overcharge condition, as for the cell of this invention, it was also checked that current
cutoff is ensured.

[0063]

[Effect of the Invention] The nonaqueous electrolyte rechargeable battery which can raise cycle
stability and safety with the compound of this invention, without spoiling capacity was obtained.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] Drawing 1 shows the sectional view of the cylinder mold cell used for the example.

[Description of Notations]

1 Cell Can Which Serves as Negative Electrode

2 Rolled Electrode Group

3 Up Electric Insulating Plate

4 Positive-Electrode Lead

5 Gasket

6 Cell Lid Which Serves as Positive-Electrode Terminal

61 Pressure Induction Valve Element

62 Current Cutoff Component (Switch)

63 PTC Component

[Translation done.]

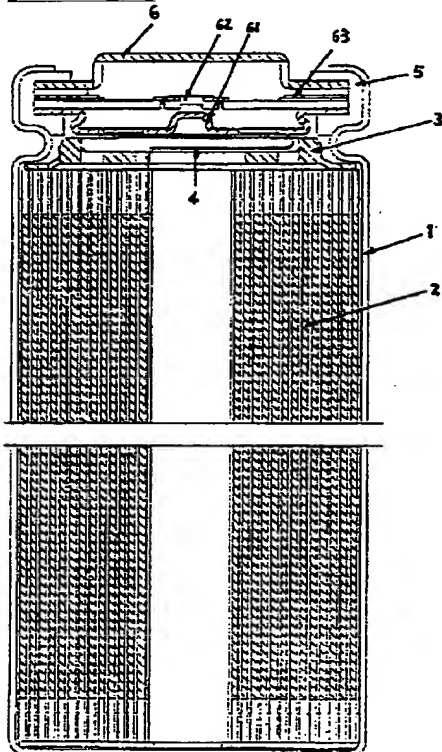
* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]



[Translation done.]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-329493

(43) 公開日 平成11年(1999)11月30日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40 A
2/12	1 0 1	2/12 1 0 1
2/34		2/34 A

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平10-130835

(22) 出願日 平成10年(1998) 5 月13日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 塚原 次郎

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72) 発明者 石塚 弘

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池

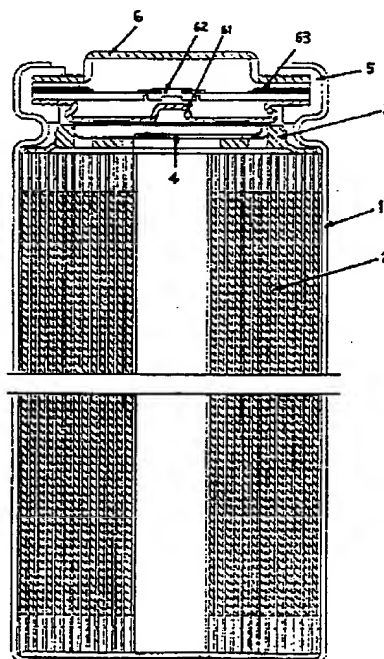
(57) 【要約】

【課題】 高容量で、良好な充放電サイクル特性を有する非水電解液二次電池を提供する。

【解決手段】 正極、負極、リチウム塩を含む非水電解液からなる非水電解質二次電池において、電池内に下記一般式(1)の炭酸エステル誘導体を含有させることを特徴とする非水電解液二次電池。

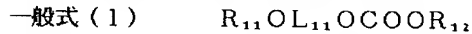
一般式(1) $R_{11}O-L_{11}OCOOR_{12}$

一般式(1)において R_{11} および R_{12} はアルキル基を表す。 L_{11} はアルキレン基を表す。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極、負極、リチウム塩を含む非水電解液からなる非水電解液二次電池において、電池内に下記一般式(1)で表される炭酸エステル誘導体を含有させることを特徴とする非水電解液二次電池。



一般式(1)において R_{11} および R_{12} はアルキル基を、 L_{11} はアルキレン基を表す。

【請求項2】 一般式(1)における R_{11} が第三アルキル基である事の特徴とする請求項1に記載の非水電解液二次電池。

【請求項3】 一般式(1)における R_{11} が第三ブチル基である事の特徴とする請求項1または2に記載の非水電解液二次電池。

【請求項4】 一般式(1)における L_{11} がエチレン基である事の特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の非水電解液二次電池。

【請求項5】 該炭酸エステル誘導体を非水電解液中に溶解することを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の非水電解液二次電池。

【請求項6】 該炭酸エステル誘導体の非水電解液中に含まれる量が、電解液1kgあたり1g以上、50g以下である事の特徴とする請求項5に記載の非水電解液二次電池。

【請求項7】 該非水電解液に含有されるリチウム塩が、 $LiPF_6$ 、または $LiBF_4$ 、の少なくとも1種、もしくは少なくとも両者であることを特徴とする請求項1～6いずれかに記載の非水電解液二次電池。

【請求項8】 該非水電解液二次電池が圧力感応弁体と該圧力感応弁体と連動して作動する電流遮断スイッチを有することを特徴とする項1～7のいずれかに記載の非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は非水電解液二次電池に関するものであり、高容量でサイクル安定性、安全性に優れた非水電解液二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】リチウムを利用する非水電解液二次電池(リチウム二次電池)はリチウムを可逆的に吸蔵放出可能な材料を含む正極および負極、リチウム塩を含む非水電解液、およびこれらを適切に保持、隔離する部材から構成される。リチウム二次電池は電荷の担い手であるリチウムが軽量かつ極めて卑な電位を有するため、高電圧、高容量という優れた特徴を有する。しかし、大量のエネルギーが貯蔵されているということは、電池反応が暴走した場合の破壊力が大きい事を意味する。このため、電池の安全性の確保は当該分野において最も重要な課題の一つとなっており、例えば正負電極間を隔離する多孔性のセパレーターに一定温度以上では電流遮断機構

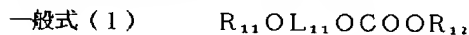
を持たせること、異常反応等により電池内圧が上昇したときに圧力を開放するための開放弁の機能を付与すること、この開放弁の作動に連動させて電流遮断スイッチを働かせること(米国特許4943497号明細書等に記載)等が実用化され、電池の実使用条件での安全性の確保がなされている。しかしながら、電池の高容量化の要望は限りなく、そのためさらなる安全機構の開発が望まれている。このための試みの一つとして、特開平9-106835号には、過充電が起きた時の異常に高い電圧で電気化学的に重合し電解液の抵抗を高くすることにより電池を保護することが記載され、それらの化合物としてビフェニル、チオフェン、フラン等の芳香族化合物が開示されている。しかしこれらの化合物には添加量の増大に伴って容量が低下するという問題がある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、リチウム二次電池の容量を低下させずに、サイクル安定性および安全性を改良することにある。特に、リチウム二次電池の容量を低下させずに、サイクル安定性および安全性を改良する材料を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明の課題は、正極、負極、リチウム塩を含む非水電解液からなる非水電解質二次電池において、電池内に下記一般式(1)で表される炭酸エステル誘導体を含有させることを特徴とする非水電解液二次電池により達成された。

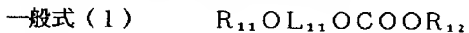


一般式(1)において R_{11} および R_{12} はアルキル基を、 L_{11} はアルキレン基を表す。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明の好ましい態様を以下に掲げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

(1) 正極、負極、リチウム塩を含む非水電解液からなる非水電解質二次電池において、電池内に下記一般式(1)で表される炭酸エステル誘導体を含有させることを特徴とする非水電解液二次電池。



一般式(1)において R_{11} および R_{12} はアルキル基を、 L_{11} はアルキレン基を表す。

(2) 一般式(1)における R_{11} が第三アルキル基である事の特徴とする項1に記載の非水電解液二次電池。

(3) 一般式(1)における R_{11} が第三ブチル基である事の特徴とする項1または2に記載の非水電解液二次電池。

(4) 一般式(1)における L_{11} がエチレン基である事の特徴とする項1～3に記載の非水電解液二次電池。

(5) 該炭酸エステル誘導体を非水電解液中に溶解することを特徴とする項1～4のいずれかに記載の非水電解液二次電池。

(6) 該炭酸エステル誘導体の非水電解液中に含まれる

量が、電解液1kgあたり1g以上、50g以下である事を特徴とする項5に記載の非水電解液二次電池。

(7) 該非水電解液に含有されるリチウム塩が、 LiPF_6 、または LiBF_4 の少なくとも1種、もしくは少なくとも両者であることを特徴とする項1～6のいずれかに記載の非水電解液二次電池。

(8) 該非水電解液二次電池が圧力感応弁体と該圧力感応弁体と連動して作動する電流遮断スイッチを有することを特徴とする項1～7のいずれかに記載の非水電解液二次電池。

【0006】以下一般式(1)の化合物について詳しく説明する。一般式(1)において R_{11} 、および R_{12} は総炭素数1ないし12の置換もしくは無置換のアルキル基(例えばメチル、エチル、イソプロピル、*t*-ブチル、アリル、シクロヘキシル、ベンジル等)を表す。

【0007】一般式(1)において L_{11} は総炭素数1ないし12の置換もしくは無置換のアルキレン基(例えばメチレン、エチレン、1,2-プロピレン、1,3-プロピレン、ブチレン、キシリレンなど)を表す。

【0008】 R_{11} 、 R_{12} 、および L_{11} を置換する置換基は特に限定されないが、電池内で副反応を起こさないものが好ましい。好ましい例としてはアルキル基(例えばメチル、エチル、イソプロピル、*t*-ブチル、アリル、シクロヘキシル、ベンジル等)、アリール基(例えばフェニル、ナフチルなど)、アシル基(例えばホルミル、アセチル、ピバロイル、ベンゾイル等)、オキシカルボニル基(例えばメトキシカルボニル、*t*-ブトキシカルボニル、ベンジルオキシカルボニル、フェノキシカルボニル等)、スルホニル基(例えばメチルスルホニル、フェニルスルホニル、*p*-トルエンスルホニル等)、アルコキシ基(例えばメトキシ、エトキシ、ベンジルオキシなど)、アリールオキシ基(例えばフェノキシ等)、アミノ基(例えばジメチルアミノ、ジフェニルアミノ、*N*-

-メチルアニリノなど)、フッ素、メルカプト基(例えばメチルチオ、フェニルチオなど)、シアノ基、アミド基(例えば*N*-メチルアセトアミド等)、カルバモイル基(例えば*N*、*N*-ジメチルカルバモイル等)、アシルオキシ基(たとえばアセトキシ、ベンジルオキシ等)、スルホンアミド基(*N*-メチルスルホンアミド等)、スルファモイル基(*N*、*N*-ジメチルスルファモイル等)、ウレタン基(*N*-メチルメトキシカルボニルアミノ等)、ウレイド基(例えば*N*、*N*、*N'*-トリメチルウレイド等)などが挙げられる。

【0009】本発明において一般式(1)で表される炭酸エステル誘導体は正常な充放電の際の電圧環境下では不活性であって、異常操作等により高電圧環境が発生した時にのみ効果が発現することが望ましい。望ましい効果とは、これらの誘導体が高電圧環境下で分解反応等を引き起こし、電池の内圧上昇を引き起こし電流遮断スイッチの作動を確実にすることや、電極表面に付着したり、非水電解液の高粘度化をもたらす等により電池内部抵抗を上昇させることである。本発明者らの研究によればこの目的のためには一般式(1)で表される炭酸エステル誘導体の R_{11} が第三アルキル基である事が好ましく、具体的には*t*-ブチル基、*t*-オクチル基、 α 、 α -ジメチルベンジル基がより好ましい。特に好ましいのは*t*-ブチル基である。また、一般式(1)における L_{11} はエチレン基が好ましい。本発明においては R_{11} が第三アルキル基であり、 R_{12} がアルキル基であり、 L_{11} がエチレン基である場合が好ましく、 R_{11} が*t*-ブチル基であり、 R_{12} がアルキル基であり、 L_{11} がエチレン基である場合が特に好ましい。次に一般式(1)で表される化合物の具体例を示すが本発明はこれらに限定されない。

【0010】

【化1】

10

20

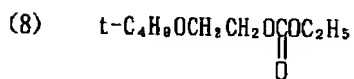
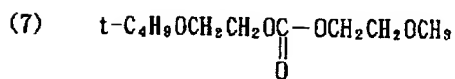
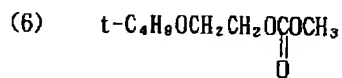
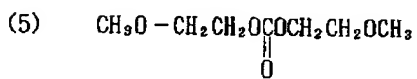
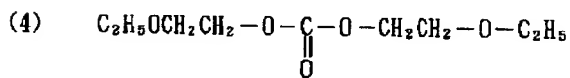
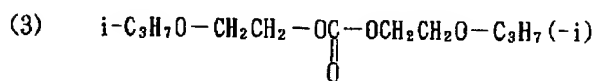
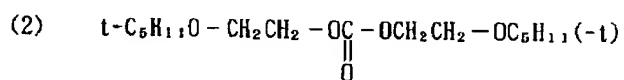
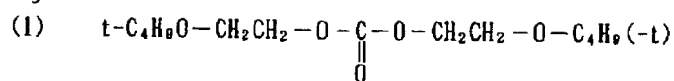
30

(4)

特開平 1 1 - 3 2 9 4 9 3

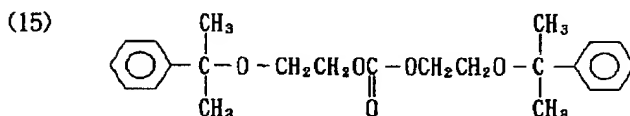
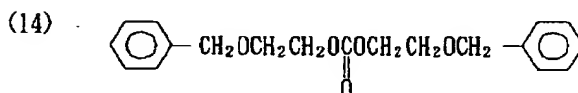
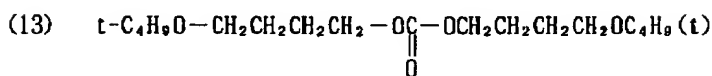
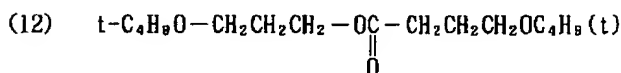
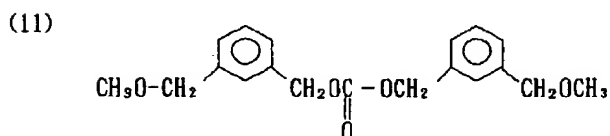
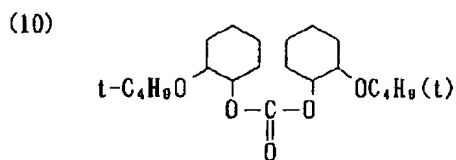
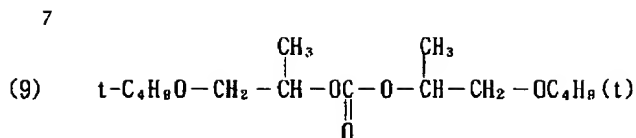
5

6

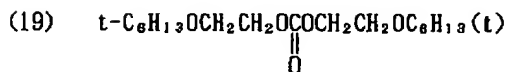
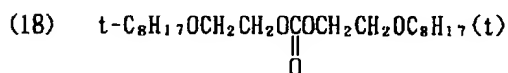
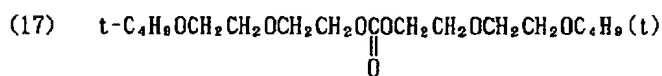
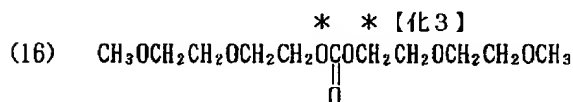


【 0 0 1 1 】

【 化 2 】



【 0 0 1 2 】



【 0 0 1 3 】次に一般式 (1) で表される化合物の合成法を具体的に示すが、本発明はこれらに限定されない。

合成例 1 例示化合物 (1) の合成

エチレングリコールモノ-*t*-ブチルエーテル 118.2 g、トリエチルアミン 69 ml、塩化メチレン 500 ml の混合液を氷冷しながらクロロ炭酸エチル 54 g を徐々に滴下し、滴下終了後 2 時間加熱還流した。反応液

を 2 リットルの水に注いで有機層を抽出し、乾燥した後 2 mmHg にて減圧蒸留し沸点 80℃ の留分を捕集し、目的とする例示化合物 (1) 60 g を得た。

【 0 0 1 4 】次に一般式 (1) で表される化合物の添加方法、添加量について説明する。一般式 (1) で表される化合物は正極、負極、電解質のいずれに添加しても良いが、電解液に添加する事が好ましい。添加量は任意に

選択することができるが、典型的な値としては電解液 1 kg 中 1 g 乃至 100 g である。好ましくは電解液 1 kg 中 1 g ないし 50 g である。

【0015】以下、本発明の非水電解液二次電池の製造方法について説明する。本発明の非水電解液二次電池は、正負の電極シートをセパレーターと共に巻回したもの（巻回群）を電池缶に挿入し、缶と電極を電気的に接続し、電解液を注入した後封口して作成する。また、必要に応じて各種の部材（封口板、リード板、ガスケット、外装材等）が用いられる。

【0016】正（負）の電極シートは正（負）極の合剤を集電体の上に塗布、乾燥、圧縮する事により作成することができる。合剤の調製は正極（あるいは負極）材料および導電剤を混合し、結着剤（樹脂粉体のサスペンションまたはエマルジョン状のもの）、および分散媒を加えて混練混合し、引続いて、ミキサー、ホモジナイザー、ディゾルバー、プラネタリミキサー、ペイントシェイカー、サンドミル等の攪拌混合機、分散機で分散して行うことが出来る。分散媒としては水もしくは有機溶媒が用いられるが、水が好ましい。このほか、適宜分散剤、充填剤、イオン導電剤、圧力増強剤等の添加剤を添加しても良い。塗布は種々の方法で行うことが出来るが、例えば、リバースロール法、ダイレクトロール法、ブレード法、ナイフ法、エクストルージョン法、カーテン法、グラビア法、バー法、ディップ法及びスクイズ法を挙げることが出来る。ブレード法、ナイフ法及びエクストルージョン法が好ましい。塗布は、0.1～100 m/分の速度で実施されることが好ましい。この際、合剤ベーストの液物性、乾燥性に合わせて、上記塗布方法を選定することにより、良好な塗布層の表面状態を得ることが出来る。その塗布層の厚み、長さや巾は、電池の大きさにより決められる。典型的な塗布層の厚みは乾燥後圧縮された状態で 10～1000 μm である。塗布後の電極シートは、熱風、真空、赤外線、遠赤外線、電子線及び低湿風の作用により乾燥、脱水される。これらの方法は単独あるいは組み合わせて用いることが出来る。乾燥温度は 80～350℃の範囲が好ましく、特に 100～250℃の範囲が好ましい。乾燥後の含水量は 2000 ppm 以下が好ましく、500 ppm 以下がより好ましい。電極シートの圧縮は、一般に採用されているプレス方法を用いることが出来るが、特に金型プレス法やカレンダープレス法が好ましい。プレス圧は、特に限定されないが、10 kg/cm²～3 t/cm² が好ましい。カレンダープレス法のプレス速度は、0.1～50 m/分が好ましい。プレス温度は、室温～200℃が好ましい。

【0017】本発明で用いられる正極材料はリチウム含有遷移金属酸化物である。好ましくは Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Mo、W から選ばれる少なくとも 1 種の遷移金属元素とリチウムとを主として含有する酸化物であって、リチウムと遷移金属のモル比が 0.

3 乃至 2.2 の化合物である。より好ましくは、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni から選ばれる少なくとも 1 種の遷移金属元素とリチウムとを主として含有する酸化物であって、リチウムと遷移金属のモル比が 0.3 乃至 2.2 の化合物である。なお主として存在する遷移金属に対し 30 モルパーセント未満の範囲で Al、Ga、In、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Si、P、B などを含含有していても良い。さらに好ましいリチウム含有遷移金属酸化物は、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Co}_a\text{Ni}_{1-a}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_b\text{V}_{1-b}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_c\text{Fe}_{1-c}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_z\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_c\text{Co}_{2-c}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_c\text{Ni}_{2-c}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_c\text{V}_{2-c}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_c\text{Fe}_{2-c}\text{O}_4$ （ここで $x=0.02\sim 1.2$ 、 $a=0.1\sim 0.9$ 、 $b=0.8\sim 0.98$ 、 $c=1.6\sim 1.96$ 、 $z=2.01\sim 2.3$ ）である。最も好ましいリチウム含有遷移金属酸化物としては、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Co}_a\text{Ni}_{1-a}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_b\text{V}_{1-b}\text{O}_2$ （ $x=0.02\sim 1.2$ 、 $a=0.1\sim 0.9$ 、 $b=0.9\sim 0.98$ 、 $z=2.01\sim 2.3$ ）があげられる。なお x の値は充放電開始前の値であり、充放電により増減する。

【0018】本発明で用いられる負極材料の一つは、リチウムの吸蔵放出が可能な炭素質材料である。炭素質材料とは、実質的に炭素からなる材料である。例えば、石油ピッチ、天然黒鉛、気相成長黒鉛等の人造黒鉛、及び PAN 系の樹脂やフルフリルアルコール樹脂等の各種の合成樹脂を焼成した炭素質材料を挙げることができる。さらに、PAN 系炭素繊維、セルロース系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、気相成長炭素繊維、脱水 PVA 系炭素繊維、リグニン炭素繊維、ガラス状炭素繊維、活性炭素繊維等の各種の炭素繊維類、メソフェーズ微小球体、グラファイトウィスカー、平板状の黒鉛等を挙げることができる。これらの炭素質材料は、黒鉛化の程度により難黒鉛化炭素材料と黒鉛系炭素材料に分けることもできる。また炭素質材料は、特開昭 62-122066 号公報、特開平 2-66856 号公報、同 3-245473 号公報に記載される面間隔や密度、結晶子の大きさを有することが好ましい。炭素質材料は、単一の材料である必要はなく、特開平 5-290844 号公報記載の天然黒鉛と人造黒鉛の混合物、特開平 6-84516 号公報記載の被覆層を有する黒鉛等を用いることもできる。

【0019】本発明で用いられるもう一つの負極材料は、金属もしくは半金属族元素の酸化物、カルコゲンである。具体的には、周期表 1、2、13、14、15 族原子から選ばれる 1 種以上の原子を含むカルコゲン化合物または酸化物である。より好ましいのは非晶質カルコゲン化合物または非晶質酸化物である。ここで言う主として非晶質とは CuK α 線を用いた X 線回折法で 2 θ 値で

20° から40° に頂点を有するブロードな散乱帯を有する物であり、結晶性の回折線を有してもよい。好ましくは2θ値で40° 以上70° 以下に見られる結晶性の回折線の内最も強い強度が、2θ値で20° 以上40° 以下に見られるブロードな散乱帯の頂点の回折線強度の500倍以下であることが好ましく、さらに好ましくは100倍以下であり、特に好ましくは5倍以下であり、最も好ましくは結晶性の回折線を有さないことである。

【0020】上記のカルコゲン化合物、酸化物は、B、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、P、As、Sb、Biの中の2種以上の元素を主体とする複合カルコゲン化合物、複合酸化物がより好ましい。更に好ましいのは、B、Al、Si、Ge、Sn、Pの中の2種以上の元素を主体とする複合カルコゲン化合物もしくは酸化物である。これらの複合カルコゲン化合物、複合酸化物は、主として非晶質構造を修飾するために周期律表の1族から2族の元素から選ばれた少なくとも1種の元素を含む。

【0021】上記の負極材料の中で、Snを主体とする非晶質の複合酸化物が特に好ましく、次の一般式(2)で表される。

一般式(2) SnM_3cM_4dOt

式中、 M_3 はAl、B、P、Ge、Siの少なくとも1種を、 M_4 は周期律表第1族元素、第2族元素の少なくとも1種を表し、cは0.2以上、2以下の数、dは0.01以上、1以下の数で、 $0.2 < c + d < 2$ 、tは1以上6以下の数を表す。

【0022】本発明の非晶質複合酸化物は、焼成法、ゾルゲル法や共沈法等の溶液法のいずれの方法も採用することができる。以下では焼成法による合成について説明する。焼成法では、一般式(1)に記載された元素の酸化物あるいは化合物をよく混合した後、焼成して非晶質複合酸化物を得るのが好ましい。

【0023】焼成条件としては、昇温速度として昇温速度毎分5℃以上200℃以下であることが好ましく、かつ焼成温度としては500℃以上1500℃以下であることが好ましく、かつ焼成時間としては1時間以上100時間以下であることが好ましい。且つ、下降温速度としては毎分2℃以上107℃以下であることが好ましい。本発明における昇温速度とは「焼成温度(℃表示)の50%」から「焼成温度(℃表示)の80%」に達するまでの温度上昇の平均速度であり、本発明における降温速度とは「焼成温度(℃表示)の80%」から「焼成温度(℃表示)の50%」に達するまでの温度降下の平均速度である。降温は焼成炉中で冷却してもよくまた焼成炉外に取り出して、例えば水中に投入して冷却してもよい。またセラミックスプロセス(技報堂出版1987)217頁記載のgun法・Hammer-Anvil法・slap法・ガスアトマイズ法・プラズマスプレー法・遠心急冷法・melt drag法などの超

急冷法を用いることもできる。またニューガラスハンドブック(丸善1991)172頁記載の単ローラー法、双ローラー法を用いて冷却してもよい。焼成中に熔融する材料の場合には、焼成中に原料を供給しつつ焼成物を連続的に取り出してもよい。焼成中に熔融する材料の場合には融液を攪拌することが好ましい。

【0024】焼成ガス雰囲気は好ましくは酸素含有率が5体積%以下の雰囲気であり、さらに好ましくは不活性ガス雰囲気である。不活性ガスとしては例えば窒素、アルゴン、ヘリウム、クリプトン、キセノン等が挙げられる。最も好ましい不活性ガスは純アルゴンである。

【0025】負極材料の例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。 $SnAl_{0.4}B_{0.5}P_{0.5}K_{0.1}O_{3.65}$ 、 $SnAl_{0.4}B_{0.5}P_{0.5}Na_{0.2}O_{3.7}$ 、 $SnAl_{0.4}B_{0.5}P_{0.5}Rb_{0.2}O_{3.4}$ 、 $SnAl_{0.4}B_{0.5}P_{0.5}Cs_{0.1}O_{3.65}$ 、 $SnAl_{0.4}B_{0.5}P_{0.5}K_{0.1}Ge_{0.05}O_{3.95}$ 、 $SnAl_{0.4}B_{0.5}P_{0.5}K_{0.1}Mg_{0.1}Ge_{0.02}O_{3.83}$ 、 $SnAl_{0.4}B_{0.4}P_{0.4}O_{3.2}$ 、 $SnAl_{0.3}B_{0.5}P_{0.2}O_{2.7}$ 、 $SnAl_{0.3}B_{0.5}P_{0.2}O_{2.7}$ 、 $SnAl_{0.4}B_{0.5}P_{0.3}Ba_{0.08}Mg_{0.08}O_{3.26}$ 、 $SnAl_{0.4}B_{0.4}P_{0.4}Ba_{0.08}O_{3.28}$ 、 $SnAl_{0.4}B_{0.5}P_{0.5}O_{3.6}$ 、 $SnAl_{0.4}B_{0.5}P_{0.5}Mg_{0.1}O_{3.7}$ 、

【0026】 $SnAl_{0.5}B_{0.4}P_{0.5}Mg_{0.1}F_{0.2}O_{3.65}$ 、 $SnB_{0.5}P_{0.5}Li_{0.1}Mg_{0.1}F_{0.2}O_{3.05}$ 、 $SnB_{0.5}P_{0.5}K_{0.1}Mg_{0.1}F_{0.2}O_{3.05}$ 、 $SnB_{0.5}P_{0.5}K_{0.05}Mg_{0.05}F_{0.1}O_{3.03}$ 、 $SnB_{0.5}P_{0.5}K_{0.05}Mg_{0.1}F_{0.2}O_{3.03}$ 、 $SnAl_{0.4}B_{0.5}P_{0.5}Cs_{0.1}Mg_{0.1}F_{0.2}O_{3.65}$ 、 $SnB_{0.5}P_{0.5}Cs_{0.05}Mg_{0.05}F_{0.1}O_{3.03}$ 、 $SnB_{0.5}P_{0.5}Mg_{0.1}F_{0.1}O_{3.05}$ 、 $SnB_{0.5}P_{0.5}Mg_{0.1}F_{0.2}O_3$ 、 $SnB_{0.5}P_{0.5}Mg_{0.1}F_{0.06}O_{3.07}$ 、 $SnB_{0.5}P_{0.5}Mg_{0.1}F_{0.14}O_{3.03}$ 、 $SnPBa_{0.08}O_{3.58}$ 、 $SnPK_{0.1}O_{3.55}$ 、 $SnPK_{0.05}Mg_{0.05}O_{3.58}$ 、 $SnPCs_{0.1}O_{3.55}$ 、 $SnPBa_{0.08}F_{0.08}O_{3.54}$ 、 $SnPK_{0.1}Mg_{0.1}F_{0.2}O_{3.55}$ 、 $SnPK_{0.05}Mg_{0.05}F_{0.1}O_{3.53}$ 、 $SnPCs_{0.1}Mg_{0.1}F_{0.2}O_{3.55}$ 、 $SnPCs_{0.05}Mg_{0.05}F_{0.1}O_{3.53}$ 、 $Sn_{1.1}Al_{0.4}B_{0.2}P_{0.6}Ba_{0.08}F_{0.08}O_{3.54}$ 、 $Sn_{1.1}Al_{0.4}B_{0.2}P_{0.6}Li_{0.1}K_{0.1}Ba_{0.1}F_{0.1}O_{3.65}$ 、 $Sn_{1.1}Al_{0.4}B_{0.4}P_{0.4}Ba_{0.08}O_{3.34}$ 、

【0027】 $Sn_{1.1}Al_{0.4}PCs_{0.05}O_{4.23}$ 、 $Sn_{1.1}Al_{0.4}PK_{0.05}O_{4.23}$ 、 $Sn_{1.2}Al_{0.5}B_{0.3}P_{0.4}Cs_{0.2}O_{3.5}$ 、 $Sn_{1.2}Al_{0.4}B_{0.2}P_{0.6}Ba_{0.08}O_{3.68}$ 、 $Sn_{1.2}Al_{0.4}B_{0.2}P_{0.6}Ba_{0.08}F_{0.08}O_{3.64}$ 、 $Sn_{1.2}Al_{0.4}B_{0.2}P_{0.6}Mg_{0.04}Ba_{0.04}O_{3.68}$ 、 $Sn_{1.2}Al_{0.4}B_{0.3}P_{0.5}Ba_{0.08}O_{3.58}$ 、 $Sn_{1.3}Al_{0.3}B_{0.3}P_{0.4}Na_{0.2}$

$O_{3.3}$ 、 $Sn_{1.3} Al_{0.2} B_{0.4} P_{0.4} Ca$
 $0.2 O_{3.4}$ 、 $Sn_{1.3} Al_{0.4} B_{0.4} P_{0.4} Ba_{0.2} O$
 3.6 、 $Sn_{1.4} Al_{0.4} PK_{0.2} O_{4.6}$ 、 $Sn_{1.4} Al$
 $0.2 Ba_{0.1} PK_{0.2} O_{4.45}$ 、 $Sn_{1.4} Al_{0.2} Ba$
 $0.2 PK_{0.2} O_{4.6}$ 、 $Sn_{1.4} Al_{0.4} Ba_{0.2} PK$
 $0.2 Ba_{0.1} F_{0.2} O_{4.9}$ 、 $Sn_{1.4} Al_{0.4} PK_{0.3}$
 $O_{4.65}$ 、 $Sn_{1.5} Al_{0.2} PK_{0.2} O_{4.4}$ 、 $Sn_{1.5} A$
 $l_{0.4} PK_{0.1} O_{4.65}$ 、 $Sn_{1.5} Al_{0.4} PCs_{0.05} O$
 4.63 、 $Sn_{1.5} Al_{0.4} PCs_{0.05} Mg_{0.1} F_{0.2} O$
 4.63 、

【0028】 $SnSi_{0.5} Al_{0.1} B_{0.2} P_{0.1} Ca$
 $0.4 O_{3.1}$ 、 $SnSi_{0.4} Al_{0.2} B_{0.4} O_{2.7}$ 、 Sn
 $Si_{0.5} Al_{0.2} B_{0.1} P_{0.1} Mg_{0.1} O_{2.8}$ 、 SnS
 $i_{0.6} Al_{0.2} B_{0.2} O_{2.8}$ 、 $SnSi_{0.5} Al_{0.3} B$
 $0.4 P_{0.2} O_{3.55}$ 、 $SnSi_{0.5} Al_{0.3} B_{0.4} P_{0.3}$
 $O_{4.30}$ 、 $SnSi_{0.6} Al_{0.1} B_{0.1} P_{0.3} O_{3.25}$ 、 S
 $nSi_{0.6} Al_{0.1} B_{0.1} P_{0.1} Ba_{0.2} O_{2.95}$ 、 SnS
 $i_{0.6} Al_{0.1} B_{0.1} P_{0.1} Ca_{0.2} O_{2.95}$ 、 SnS
 $i_{0.6} Al_{0.4} B_{0.2} Mg_{0.1} O_{3.2}$ 、 $SnSi_{0.6} A$
 $l_{0.1} B_{0.3} P_{0.1} O_{3.05}$ 、 $SnSi_{0.6} Al_{0.2} Mg$
 $0.2 O_{2.7}$ 、 $SnSi_{0.6} Al_{0.2} Ca_{0.2} O_{2.7}$ 、 S
 $nSi_{0.6} Al_{0.2} P_{0.2} O_3$ 、 $SnSi_{0.6} B_{0.2} P$
 $0.2 O_3$ 、 $SnSi_{0.8} Al_{0.2} O_{2.9}$ 、 $SnSi_{0.8}$
 $Al_{0.3} B_{0.2} P_{0.2} O_{3.65}$ 、 $SnSi_{0.8} B_{0.2} O$
 2.9 、 $SnSi_{0.8} Ba_{0.2} O_{2.9}$ 、 $SnSi_{0.8} Mg$
 $0.2 O_{2.8}$ 、 $SnSi_{0.8} Ca_{0.2} O_{2.8}$ 、 $SnSi$
 $0.8 P_{0.2} O_{3.1}$ 、

【0029】 $Sn_{0.9} Mn_{0.3} B_{0.4} P_{0.4} Ca_{0.1} R$
 $b_{0.1} O_{2.95}$ 、 $Sn_{0.9} Fe_{0.3} B_{0.4} P_{0.4} Ca_{0.1}$
 $Rb_{0.1} O_{2.95}$ 、 $Sn_{0.9} Pb_{0.2} Ca_{0.1} P_{0.9} O$
 3.35 、 $Sn_{0.9} Ge_{0.7} Ba_{0.1} P_{0.9} O_{3.35}$ 、 Sn
 $0.9 Mn_{0.1} Mg_{0.1} P_{0.9} O_{3.35}$ 、 $Sn_{0.2} Mn_{0.8}$
 $Mg_{0.1} P_{0.9} O_{3.35}$ 、 $Sn_{0.7} Pb_{0.3} Ca_{0.1} P$
 $0.9 O_{3.35}$ 、 $Sn_{0.2} Ge_{0.8} Ba_{0.1} P_{0.9} O_{3.35}$ 、

【0030】 $SnSi_{0.8} B_{0.2} O_{2.9}$ 、 $SnSi_{0.7}$
 $B_{0.3} O_{2.85}$ 、 $SnSi_{0.7} B_{0.3} Al_{0.1} O_{3.0}$ 、 S
 $nSi_{0.5} B_{0.3} Al_{0.1} Mg_{0.1} O_{2.7}$ 、 $Sn_{0.8} S$
 $i_{0.6} B_{0.2} Al_{0.1} Li_{0.1} O_{2.5}$ 、 $Sn_{0.8} Si$
 $0.6 B_{0.2} Al_{0.1} Cs_{0.1} O_{2.65}$ 、 $Sn_{0.8} Si_{0.7}$
 $B_{0.1} P_{0.1} Al_{0.1} O_{2.75}$ 、 $Sn_{0.8} Si_{0.5} B_{0.3}$
 $P_{0.2} Al_{0.1} O_{2.9}$ 、 $Sn_{0.8} Si_{0.7} B_{0.1} P_{0.1}$
 $Al_{0.1} Li_{0.05} O_{2.78}$ 、 $Sn_{0.8} Si_{0.5} B_{0.3} P$
 $0.1 Al_{0.1} Li_{0.1} O_{2.7}$ 、 $Sn_{0.8} Si_{0.5} B_{0.3}$
 $P_{0.2} Al_{0.1} Cs_{0.1} O_{2.95}$ 、 $Sn_{0.8} Si_{0.7} P$
 $0.3 O_{2.95}$ 、 $Sn_{0.8} Si_{0.7} P_{0.3} Al_{0.1} O_{3.1}$ 、
 $SnSi_{0.5} B_{0.3} Zr_{0.1} O_{2.65}$ 、 $Sn_{0.8} Si_{0.6}$
 $P_{0.2} Zr_{0.1} O_{2.7}$ 、 $Sn_{0.8} Si_{0.6} B_{0.2} P_{0.1}$
 $Zr_{0.1} O_{2.75}$ 、

【0031】上記焼成されて得られた化合物の化学式
 は、測定方法として誘導結合プラズマ（ICP）発光分

光分析法、簡便法として、焼成前後の粉体の重量差から算出できる。

【0032】本発明に用いられる正極活物質および負極材料の平均粒子サイズは0.1～60μmが好ましい。より詳しくは、平均粒径が0.7～25μmであり、かつ全体積の60%以上が0.5～30μmであることが好ましい。また、本発明の負極活物質の粒径1μm以下の粒子群の占める体積は全体積の30%以下であり、かつ粒径20μm以上の粒子群の占める体積が全体積の25%以下であることが好ましい。使用する材料の粒径は、電極の片面の合剤厚みを越えないものであることはいうまでもない。所定の粒子サイズにするには、良く知られた粉砕機や分級機が用いられる。例えば、乳鉢、ボールミル、サンドミル、振動ボールミル、衛星ボールミル、遊星ボールミル、旋回気流型ジェットミルや篩などが用いられる。粉砕時には水、あるいはメタノール等の有機溶媒を共存させた湿式粉砕も必要に応じて行うことが出来る。所望の粒径とするためには分級を行うことが好ましい。分級方法としては特に限定はなく、篩、風力分級機などを必要に応じて用いることができる。分級は乾式、湿式ともに用いることができる。平均粒径とは一次粒子のメジアン径のことであり、レーザー回折式の粒度分布測定装置により測定される。また、本発明の負極材料の比表面積は、BET比表面積測定法での測定値が0.1～20m²/gであることが好ましい。

【0033】本発明で使用される導電剤は、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導性材料であれば何でもよい。具体例としては、鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛等の天然黒鉛、石油コークス、石炭コークス、セルロース類、糖類、メソフューズピッチ等の高温焼成体、気相成長黒鉛等の人工黒鉛等のグラファイト類、アセチレンブラック、ファーネスブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ランプブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック類、アスファルトピッチ、コールタール、活性炭、メソフューズピッチ、ボリアセン等の炭素材料、金属繊維等の導電性繊維類、銅、ニッケル、アルミニウム、銀等の金属粉類、酸化亜鉛、チタン酸カリウム等の導電性ウィスカー類、酸化チタン等の導電性金属酸化物等を挙げる事ができる。これらの中では、グラファイトやカーボンブラックが好ましい。これらは単独で用いても良いし、混合物として用いても良い。導電剤の合剤層への添加量は、負極材料または正極材料に対し6～50重量%であることが好ましく、特に6～30重量%であることが好ましい。カーボンブラックやグラファイトでは、6～20重量%であることが特に好ましい。

【0034】本発明では電極合剤を保持するために結着剤を用いる。結着剤の例としては、多糖類、熱可塑性樹脂及びゴム弾性を有するポリマー等が挙げられる。好ましい結着剤としては、でんぷん、カルボキシメチルセル

ローズ、セルローズ、ジアセチルセルローズ、メチルセルローズ、ヒドロキシエチルセルローズ、ヒドロキシプロピルセルローズ、アルギン酸Na、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸Na、ポリビニルフェノール、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、ポリヒドロキシ(メタ)アクリレート、スチレン-マレイン酸共重合体等の水溶性ポリマー、ポリビニルクロリド、ポリテトラフルロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、テトラフルロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ビニリデンフロライド-テトラフルロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー(EPDM)、スルホン化EPDM、ポリビニルアセタール樹脂、メチルメタアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等の(メタ)アクリル酸エステルを含有する(メタ)アクリル酸エステル共重合体、(メタ)アクリル酸エステル-アクリロニトリル共重合体、ビニルアセテート等のビニルエステルを含有するポリビニルエステル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、ポリブタジエン、ネオプレンゴム、フッ素ゴム、ポリエチレンオキシド、ポリエステルポリウレタン樹脂、ポリエーテルポリウレタン樹脂、ポリカーボネートポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等のエマルジョン(ラテックス)あるいはサスペンションを挙げることが出来る。特にポリアクリル酸エステル系のラテックス、カルボキシメチルセルローズ、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデンが挙げられる。これらの結着剤は単独または混合して用いることが出来る。結着剤の添加量が少ないと電極合剤の保持力・凝集力が弱い。多すぎると電極体積が増加し電極単位体積あるいは単位重量あたりの容量が減少する。このような理由で結着剤の添加量は1~30重量%が好ましく、特に2~10重量%が好ましい。

【0035】充填剤は、構成された電池において、化学変化を起こさない繊維状材料であれば何でも用いることができる。通常、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのオレフィン系ポリマー、ガラス、炭素などの繊維が用いられる。フィラーの添加量は特に限定されないが、0~30重量%が好ましい。イオン導電剤は、無機及び有機の固体電解質として知られている物を用いることができ、詳細は電解液の項に記載されている。圧力増強剤は、後述の内圧を上げる化合物であり、炭酸塩が代表例である。

【0036】本発明で利用できる集電体は正極はアルミニウム、ステンレス鋼、ニッケル、チタン、またはこれらの合金であり、負極は銅、ステンレス鋼、ニッケル、チタン、またはこれらの合金である。集電体の形態は箔、エキスパンドメタル、パンチングメタル、もしくは

金網である。特に、正極にはアルミニウム箔、負極には銅箔が好ましい。

【0037】本発明で利用できるセバレータは、イオン透過度が大きく、所定の機械的強度を持ち、絶縁性の薄膜であれば良く、材質として、オレフィン系ポリマー、フッ素系ポリマー、セルローズ系ポリマー、ポリイミド、ナイロン、ガラス繊維、アルミナ繊維が用いられ、形態として、不織布、織布、微孔性フィルムが用いられる。特に、材質として、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリプロピレンとポリエチレンの混合体、ポリプロピレンとテフロン混合体、ポリエチレンとテフロン混合体、ポリエチレンとテフロン混合体が好ましく、形態として微孔性フィルムであるものが好ましい。特に、孔径が0.01~1μm、厚みが5~50μmの微孔性フィルムが好ましい。

【0038】電解液は一般に支持塩と溶媒から構成される。リチウム二次電池における支持塩はリチウム塩が主として用いられる。本発明で利用出来るリチウム塩としては、例えば、 $LiClO_4$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiCF_3CO_2$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiB_{10}Cl_{10}$ 、 $LiOSO_2CnF_{2n+1}$ で表されるフルオロスルホン酸(nは6以下の正の整数)、 $LiN(SO_2CnF_{2n+1})(SO_2CmF_{2m+1})$ で表されるイミド塩(m、nはそれぞれ6以下の正の整数)、 $LiC(SO_2CpF_{2p+1})(SO_2CqF_{2q+1})(SO_2CrF_{2r+1})$ で表されるメチド塩(p、q、rはそれぞれ6以下の正の整数)、低級脂肪族カルボン酸リチウム、 $LiAlCl_4$ 、 $LiCl$ 、 $LiBr$ 、 LiI 、クロロボランリチウム、四フェニルホウ酸リチウムなどのLi塩を上げることが出来、これらの一種または二種以上を混合して使用することができる。なかでも $LiBF_4$ 及び/あるいは $LiPF_6$ を溶解したものが好ましい。支持塩の濃度は、特に限定されないが、電解液1リットル当たり0.2~3モルが好ましい。

【0039】本発明で利用できる溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、γ-ブチロラクトン、ギ酸メチル、酢酸メチル、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、1,3-ジオキソラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、ジオキサン、アセトニトリル、ニトロメタン、エチルモノグライム、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導体、スルホラン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、エチルエーテル、1,3-プロパンサルトンなどの非プロトン性有機溶媒を挙げることができ、これらの一種または二種以上を混合して使用する。これらのなかでは、カーボネート系の溶媒が好ましく、環状カーボネートと非環状カーボネートを混合して

用いるのが特に好ましい。環状カーボネートとしてはエチレンカーボネート、プロピレンカーボネートが好ましい。また、非環状カーボネートとしては、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネートを好ましい。本発明で使用する電解液としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、ジメチルカーボネートあるいはジエチルカーボネートを適宜混合した電解液に LiCF_3SO_3 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、および/または LiPF_6 を含む電解液が好ましい。特にプロピレンカーボネートもしくはエチレンカーボネートの少なくとも一方とジメチルカーボネートもしくはジエチルカーボネートの少なくとも一方の混合溶媒に、 LiCF_3SO_3 、 LiClO_4 、もしくは LiBF_4 の中から選ばれた少なくとも一種の塩と LiPF_6 を含む電解液が好ましい。これら電解液を電池内に添加する量は特に限定されず、正極材料及負極材料の量や電池のサイズに応じて用いることができる。

【0040】また、電解液の他に次の様な固体電解質も併用することができる。固体電解質としては、無機固体電解質と有機固体電解質に分けられる。無機固体電解質には、 Li の窒化物、ハロゲン化物、酸素酸塩などがよく知られている。なかでも、 Li_3N 、 LiI 、 Li_2NI_2 、 $\text{Li}_3\text{N}=\text{LiI}-\text{LiOH}$ 、 Li_4SiO_4 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4-\text{LiI}-\text{LiOH}$ 、 $x\text{Li}_3\text{PO}_4-(1-x)\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 Li_2SiS_3 、硫化リン化合物などが有効である。有機固体電解質では、ポリエチレンオキサイド誘導体が該誘導体を含むポリマー、ポリプロピレンオキサイド誘導体あるいは該誘導体を含むポリマー、イオン解離基を含むポリマー、イオン解離基を含むポリマーと上記非プロトン性電解液の混合物、リン酸エステルポリマー、非プロトン性極性溶媒を含有させた高分子マトリックス材料が有効である。さらに、ポリアクリロニトリルを電解液に添加する方法もある。また、無機と有機固体電解質を併用する方法も知られている。

【0041】また、放電や充放電特性を改良する目的で、他の化合物を電解質に添加しても良い。例えば、ビリジン、トリエチルフォスファイト、トリエタノールアミン、環状エーテル、エチレンジアミン、 n -グライム、ヘキサリン酸トリアミド、ニトロベンゼン誘導体、硫黄、キノニン染料、 N -置換オキサゾリジノンと N 、 N' -置換イミダリジノン、エチレングリコールジアルキルエーテル、第四級アンモニウム塩、ポリエチレングリコール、ピロール、2-メトキシエタノール、 AlCl_3 、導電性ポリマー電極活物質のモノマー、トリエチレンホスホリアミド、トリアルキルホスフィン、モルホリン、カルボニル基を持つアリアル化合物、12-クラウン-4のようなクラウンエーテル類、ヘキサメチルホスホリクトリアミドと4-アルキルモルホリン、

二環性の三級アミン、オイル、四級ホスホニウム塩、三級スルホニウム塩などを挙げることができる。

【0042】また、電解液を不燃性にするために含ハロゲン溶媒、例えば、四塩化炭素、三弗化塩化エチレンを電解液に含ませることができる。また、高温保存に適性をもたせるために電解液に炭酸ガスを含ませることができる。

【0043】電解液は、全量を1回で注入してもよいが、2回以上に分けて注入することが好ましい。2回以上に分けて注入する場合、それぞれの液は同じ組成でも、違う組成（例えば、非水溶媒あるいは非水溶媒にリチウム塩を溶解した溶液を注入した後、前記溶媒より粘度の高い非水溶媒あるいは非水溶媒にリチウム塩を溶解した溶液を注入）でも良い。また、電解液の注入時間の短縮等のために、電池缶を減圧したり、電池缶に遠心力や超音波をかけることを行ってもよい。

【0044】本発明で使用する電池缶および電池蓋は材質としてニッケルメッキを施した鉄鋼板、ステンレス鋼板（SUS304、SUS304L、SUS304N、SUS316、SUS316L、SUS430、SUS444等）、ニッケルメッキを施したステンレス鋼板（同上）、アルミニウムまたはその合金、ニッケル、チタン、銅であり、形状として、真円形筒状、楕円形筒状、正方形筒状、長方形筒状である。特に、外装缶が負極端子を兼ねる場合は、ステンレス鋼板、ニッケルメッキを施した鉄鋼板が好ましく、外装缶が正極端子を兼ねる場合は、ステンレス鋼板、アルミニウムまたはその合金が好ましい。電池缶の形状はボタン、コイン、シート、シリンダー、角などのいずれでも良い。

【0045】電池内での異常反応による内圧上昇や暴走反応を防止するために、弁体と電流遮断素子を組み込むことが好ましい。特に、封口部に内圧上昇により弁が破壊されて内圧を開放する弁体と、弁体の変位に対応して作動する電流遮断スイッチを組み合わせて封口部に組み込むとより好ましい。これらの圧力感応弁体と電流遮断スイッチは、特開平2-112151号公開公報、同2-288063号公開公報、同6-215760号公開公報、同9-92334号公開公報等に記載されているものを用いることができる。この他、従来から知られている種々の安全素子（例えば、ヒューズ、バイメタル、PTC素子等）を備えつけても良い。

【0046】本発明で使用するリード板には、電気伝導性をもつ金属（例えば、鉄、ニッケル、チタン、クロム、モリブデン、銅、アルミニウム等）やそれらの合金を用いることが出来る。電池蓋、電池缶、電極シート、リード板の溶接法は、公知の方法（例、直流又は交流の電気溶接、レーザー溶接、超音波溶接）を用いることが出来る。封口用シール剤は、アスファルト等の従来から知られている化合物や混合物を用いることが出来る。

【0047】本発明で使用するガスケットは、材質と

して、オレフィン系ポリマー、フッ素系ポリマー、セルロース系ポリマー、ポリイミド、ポリアミドであり、耐有機溶媒性及び低水分透過性から、オレフィン系ポリマーが好ましく、特にプロピレン主体のポリマーが好ましい。さらに、プロピレンとエチレンのブロック共重合ポリマーであることが好ましい。

【0048】以上のようにして組み立てられた電池は、エージング処理を施すのが好ましい。エージング処理には、前処理、活性化処理及び後処理などがあり、これにより高い充放電容量とサイクル性に優れた電池を製造することができる。前処理は、電極内のリチウムの分布を均一化するための処理で、例えば、リチウムの溶解制御、リチウムの分布を均一にするための温度制御、揺動及び／または回転処理、充放電の任意の組み合わせが行われる。活性化処理は電池本体の負極に対してリチウムを挿入させるための処理で、電池の実使用充電時のリチウム挿入量の50～120%を挿入するのが好ましい。後処理は活性化処理を十分にさせるための処理であり、電池反応を均一にするための保存処理と、判定のための充放電処理当があり、任意に組み合わせることができる。

【0049】本発明の電池は必要に応じて外装材で被覆される。外装材としては、熱収縮チューブ、粘着テープ、金属フィルム、紙、布、塗料、プラスチックケース等がある。また、外装の少なくとも一部に熱で変色する部分を設け、使用中の熱履歴がわかるようにしても良い。

【0050】本発明の電池は必要に応じて複数本を直列及び／または並列に組み電池パックに収納される。電池パックには正温度係数抵抗体、温度ヒューズ、ヒューズ及び／または電流遮断素子等の安全素子の他、安全回路（各電池及び／または組電池全体の電圧、温度、電流等をモニターし、必要なら電流を遮断する機能を有する回路）を設けても良い。また電池パックには、組電池全体の正極及び負極端子以外に、各電池の正極及び負極端子、組電池全体及び各電池の温度検出端子、組電池全体の電流検出端子等を外部端子として設けることもできる。また電池パックには、電圧変換回路（DC-DCコンバータ等）を内蔵しても良い。また各電池の接続は、リード板を溶接することで固定しても良いし、ソケット等で容易に着脱できるように固定しても良い。さらに、電池パックに電池残存容量、充電の有無、使用回数等の表示機能を設けても良い。

【0051】本発明の電池は様々な機器に使用される。特に、ビデオムービー、モニター内蔵携帯型ビデオデッキ、モニター内蔵ムービーカメラ、コンパクトカメラ、一眼レフカメラ、レンズ付きフィルム、ノート型パソコン、ノート型ワープロ、電子手帳、携帯電話、コードレス電話、ヒゲソリ、電動工具、電動ミキサー、自動車等に使用されることが好ましい。

【0052】

【実施例】以下に具体例をあげ、本発明をさらに詳しく説明するが、発明の主旨を越えない限り、本発明は実施例に限定されるものではない。

実施例-1

〔正極合剤ペーストの作成〕正極材料；LiCoO₂

、（炭酸リチウムと四酸化三コバルトと3：2のモル比で混合したものをアルミナするつばにいれ、空气中、毎分2℃で750℃に昇温し4時間仮焼した後、さらに毎分2℃の速度で900℃に昇温しその温度で8時間焼成し解砕したもの。中心粒子サイズ5μm、洗浄品50gを100mlの水に分散した時の分散液の電導度は0.6mS/m、pHは10.1、窒素吸着法による比表面積は0.42m²/g）を200gとアセチレンブラック10gとを、ホモジナイザーで混合し、続いて結着剤として2-エチルヘキシルアクリレートとアクリル酸とアクリロニトリルの共重合体の水分散物（固形分濃度50重量%）を8g、濃度2重量%のカルボキシメチルセルロース水溶液を60gを加え混練混合し、さらに水を50gを加え、ホモジナイザーで攪拌混合し、正極合剤ペーストを作成した。

【0053】〔負極合剤ペーストの作成〕負極材料；SnGe_{0.1}B_{0.1}P_{0.1}Mg_{0.1}K_{0.1}O_{0.1}（一酸化錫6.7g、ピロリン酸錫10.3g、三酸化二硼素1.7g、炭酸カリウム0.7g、酸化マグネシウム0.4g、二酸化ゲルマニウム1.0gを乾式混合し、アルミナ製するつばに入れ、アルゴン雰囲気下15℃/分で1100℃まで昇温し、1100℃で12時間焼成した後、10℃/分で室温にまで降温し焼成炉より取り出したものを集め、ジェットミルで粉碎したもの、平均粒径4.5μm、CuKα線を用いたX線回折法において2θ値で28°付近に頂点を有するブロードなピークを有する物であり、2θ値で40°以上70°以下には結晶性の回折線は見られなかった。）を200g、導電剤（人造黒鉛）30gとホモジナイザーで混合し、さらに結着剤として濃度2重量%のカルボキシメチルセルロース水溶液50g、ポリフッ化ビニリデン10gとを加え混合したものと水を30g加えさらに混練混合し、負極合剤ペーストを作成した。

【0054】〔正極および負極電極シートの作成〕上記で作成した正極合剤ペーストをブレードコーターで厚さ30μmのアルミニウム箔集電体の両面に、片面当たりの塗布量250g/m²、圧縮後のシートの厚みが170μmになるように塗布し、乾燥した後、ローラープレス機で圧縮成型し所定の大きさに裁断し、帯状の正極シートを作成した。さらにドライボックス（露点：-50℃以下の乾燥空気）中で遠赤外線ヒーターにて充分脱水乾燥し、正極シートを作成した。同様に、負極合剤ペーストを20μmの銅箔集電体に塗布し、上記正極シート作成と同様の方法で、片面あたりの塗布量100g/m²、

圧縮後のシートの厚みが90 μ mである負極シートを作成した。

〔電解液調製〕アルゴン雰囲気中、200ccの細口のポリプロピレン容器に65.3gの炭酸ジエチルをいれ、これに液温が30℃を越えないように注意しながら、22.2gの炭酸エチレンを少量ずつ溶解した。次に、0.4gのLiBF₄、12.1gのLiPF₆を液温が30℃を越えないように注意しながら、それぞれ順番に、上記ポリプロピレン容器に少量ずつ溶解した。得られた電解液(E-1)は比重1.135で無色透明の液体であった。水分は18ppm(京都電子製 商品名MKC-210型カールフィッシャー水分測定装置で測定)、遊離酸分は24ppm(ブロムチモールブルーを指示薬とし、0.1規定NaOH水溶液を用いて中和滴定して測定)であった。さらにこの電解液E-1に表1に記載の化合物を所定濃度になるようにそれぞれ溶解させ電解液E-2からE-13を調製した。尚、比較化合物Aは、特開平9-106835号に記載のビフェニルである。

【0055】表1 電解液の組成

電解液番号	添加剤	添加剤濃度 (mol/リットル)
E-1	なし	0
E-2	例示化合物(1)	0.01
E-3	同	0.05
E-4	同	0.1
E-5	例示化合物(2)	0.01
E-6	同	0.05
E-7	同	0.1
E-8	例示化合物(3)	0.05
E-9	例示化合物(4)	0.05
E-10	例示化合物(12)	0.05
E-11	比較化合物(A)	0.01
E-12	同	0.05
E-13	同	0.1

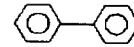
【0056】

表2 電池性能

電池番号	電解液番号	相対容量	サイクル容量	備考
D-1	E-1	1	0.87	比較例
D-2	E-2	1	0.90	本発明
D-3	E-3	1	0.95	同
D-4	E-4	1.01	0.93	同
D-5	E-5	1.01	0.92	同
D-6	E-6	1	0.95	同
D-7	E-7	1.01	0.92	同
D-8	E-8	1.02	0.90	同
D-9	E-9	1.01	0.90	同
D-10	E-10	1	0.91	同
D-11	E-11	0.98	0.86	比較例
D-12	E-12	0.93	0.84	同

*

*【化4】



比較化合物(A)

【0057】〔シリンダー電池の作成〕図1に従い電池の作り方を説明する。上記で作成した正極シート、微孔性ポリエチレンフィルム製セパレーター、負極シートさらにセパレーターを順に積層し、これを渦巻き状に巻回した。この巻回した電極群(2)を負極端子を兼ねるニッケルメッキを施した鉄製の有底円筒型電池缶(1)に収納し、上部絶縁板(3)を更に挿入した。この電池缶内に電解液E-1を注入した後、正極端子(6)、絶縁リング、PTC素子(63)、電流遮断体(62)、圧力感応弁体(61)を積層したものをガスケット(5)を介してかしめて円筒型電池D-1を作成した。同様にしてE-1の代わりに表1の電解液E-2からE-13を注入した電池D-2～D-13を作成した。電池はそれぞれ10個ずつ作成した。

【0058】実施例-2

負極材料として黒鉛粉末を用いる以外は実施例1と同様の方法で円筒型電池を作成した。電解液はE-1、3、6、8～10、12を用いて作成した電池をD-14～D-20とした。

【0059】〔電池特性の評価〕上記の方法で作成した電池について、電流密度4.8mA/cm²、充電終止電圧4.1V、放電終止電圧2.7Vの条件で充放電を10回繰り返す、10サイクル目における放電容量を求めた。これを同一処方10個の電池について調べ、その平均をその電池の容量とした。このようにして各々の電池の容量を求め、この値を電池番号1の電池の容量で割って相対容量を求めた。また、それぞれの電池の300サイクル目の放電容量を求め、10サイクル目の放電容量に対する比を計算しサイクル容量として表した。それぞれの値を表2に示した。

【0060】

23				24
D-13	E-13	0.89	0.83	同
D-14	E-1	0.82	0.90	同
D-15	E-3	0.82	0.94	本発明
D-16	E-6	0.83	0.95	同
D-17	E-8	0.83	0.92	同
D-18	E-9	0.82	0.91	同
D-19	E-10	0.83	0.92	同
D-20	E-12	0.79	0.88	比較例

【0061】上記の結果より、本発明の一般式(1)で表される化合物を添加した場合、容量の低下が見られずにサイクル性を向上させていることがわかる。また、サイクル安定化効果は、負極に炭素質材料を用いたときよりも、非晶質の複合酸化物を用いたときの方が大きいこともわかる。一方、特開平9-106835号に記載のビフェニルでは添加量に応じて容量低下するという欠点のあることもわかった。

【0062】実施例-3

実施例1で作成した電解液E-1、3、6、8~10、12を用い、これらの電解液をアルゴン置換したグローブボックス内で、金属リチウムを陰極、白金を陽極として4.3V~4.7Vの電圧を印加し、電解反応を行った。電解液E-3、6、8~10ではE-1に比べて気泡の発生が大きく、しかも例示化合物の減少が認められた。これに対し、E-12は化合物Aそのものは減少していたがガスの発生はE-1と同程度であった。また、実施例1の電池を過充電状態にしたところ、本発明の電

池は電流遮断が確実に行われることも確認された。

【0063】

【発明の効果】本発明の化合物により、容量を損うことなく、サイクル安定性と安全性を向上させることのできる非水電解液二次電池が得られた。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は実施例に使用したシリンダー型電池の断面図を示す。

【符号の説明】

- 1 負極を兼ねる電池缶
- 2 巻回電極群
- 3 上部絶縁板
- 4 正極リード
- 5 ガスケット
- 6 正極端子を兼ねる電池蓋
- 61 圧力感応弁体
- 62 電流遮断素子(スイッチ)
- 63 PTC素子

【図1】

